



Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Институт катализа им. Г.К. Борескова
Сибирского отделения Российской академии наук
Некоммерческое партнёрство
«Национальное каталитическое общество»

Научно-технологический симпозиум

НЕФТЕПЕРЕРАБОТКА: КАТАЛИЗАТОРЫ И ГИДРОПРОЦЕССЫ

20-23 мая 2014, Пушкин, Санкт-Петербург

СБОРНИК ТЕЗИСОВ ДОКЛАДОВ

ISBN 978-5-906376-04-6



9 785906 376046

*Новосибирск
2014*

НЕФТЕПЕРЕРАБОТКА: КАТАЛИЗАТОРЫ И ГИДРОПРОЦЕССЫ



*Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Институт катализа им. Г.К. Борескова
Сибирского отделения Российской академии наук
Некоммерческое партнёрство
«Национальное каталитическое общество»*



Научно-технологический симпозиум
НЕФТЕПЕРЕРАБОТКА:
КАТАЛИЗАТОРЫ И ГИДРОПРОЦЕССЫ

20-23 мая 2014, Пушкин, Санкт-Петербург

СБОРНИК
ТЕЗИСОВ ДОКЛАДОВ

Новосибирск, 2014

УДК 665.6+544.47
ББК Г544, Л54
Н 583

Нефтепереработка: катализаторы и гидропроцессы [Электронный ресурс] :
Н 583 Тезисы докладов научно-технологического симпозиума, 20-22 мая, 2014, Санкт-Петербург / ИК СО РАН. — Новосибирск: Институт катализа СО РАН, 2014.
— 1 электрон. опт. диск (CD-R). ISBN 978-5-906376-04-6

В надзаг.: *Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Институт катализа им. Г.К. Борескова
Сибирского отделения Российской академии наук
Некоммерческое партнёрство
«Национальное каталитическое общество»*

Сборник включает тезисы пленарных лекций, ключевых, устных и стендовых докладов следующих научных направлений:

- **Секция I.** Катализаторы и гидропроцессы переработки бензиновых фракций и углеводородных газов;
- **Секция II.** Катализаторы и гидропроцессы переработки средних дистиллятов;
- **Секция III.** Катализаторы и гидропроцессы масел и тяжёлых нефтяных фракций;
- **Секция IV.** Катализаторы и гидропроцессы возобновляемого и альтернативного углеводородного сырья.

УДК 544.47+665.64
ББК Г544, Л54

© Институт катализа СО РАН, 2014

ISBN 978-5-906376-04-6

ПРЕДСЕДАТЕЛИ СИМПОЗИУМА:

Академик Валентин Пармон
Институт катализа СО РАН
Новосибирск, Россия

Professor Gilbert Froment
Texas A&M University
USA

ЭКСПЕРТНЫЙ СОВЕТ

Алябьев Андрей Степанович	ООО «НТЦ Салаватнефтеоргсинтез», Салават
Белый Александр Сергеевич	Институт проблем переработки углеводородов СО РАН, Омск
Барсуков Игорь Николаевич	ОАО «Газпром нефть», Москва
Загоруйко Андрей Николаевич	Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, Новосибирск
Залищевский Григорий Давыдович	ООО «ПО «Киришинефтеоргсинтез», Кириши, Ленинградская обл.
Капустин Владимир Михайлович	ОАО «ВНИПинефть», Москва
Караханов Эдуард Аветисович	Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Москва
Климов Олег Владимирович	Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, Новосибирск
Левинбук Михаил Исаакович	Российский государственный университет нефти и газа им. И.М. Губкина, Москва
Максимов Антон Львович	Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН, Москва
Носков Александр Степанович	Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, Новосибирск
Пимерзин Андрей Алексеевич	Самарский государственный технический университет, Самара
Рудяк Константин Борисович	ОАО «Нефтяная компания "Роснефть"», Москва
Хавкин Всеволод Артурович	ОАО «ВНИИ НП», Москва
Шакун Александр Никитович	ОАО «НПП Нефтехим», Краснодар
Яруллин Рафинат Саматович	ОАО «Татнефтехиминвест-холдинг», Казань

ФИНАНСОВАЯ ПОДДЕРЖКА СИМПОЗИУМА



ОАО «ГАЗПРОМ НЕФТЬ», Москва



ООО «НПК «СИНТЕЗ», Барнаул



Центр «ХромоСиб», Омск
(НТФ «Сибирская Технология»)



ООО «РИОС - ИНЖИНИРИНГ»

ИНФОРМАЦИОННАЯ ПОДДЕРЖКА



Журнал
«КАТАЛИЗ В
ПРОМЫШЛЕННОСТИ»



Журнал
«НЕФТЕПЕРЕРАБОТКА И
НЕФТЕХИМИЯ»

ПЛЕНАРНЫЕ ЛЕКЦИИ

СОВРЕМЕННЫЕ КАТАЛИЗАТОРЫ ДЛЯ НЕФТЕПЕРЕРАБОТКИ И НЕФТЕХИМИИ – ОБЗОР РАЗРАБОТОК ИНСТИТУТА КАТАЛИЗА СО РАН

Пармон В.Н.

Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, Новосибирск

Предметом настоящего сообщения является обзор современных катализаторов крупнотоннажных гидрогенизационных процессов нефтепереработки (гидроочистка дизельных фракций и вакуумного газойля; гидрокрекинг вакуумного газойля; гидроизодепарафинизация дизельных фракций) и некоторых новых катализаторов для нефте(газо)химии: катализаторов получения сверхвысокомолекулярного полиэтилена и биоразлагаемых пластиков, а также производства этилена селективным окислением этана.

Катализаторы для гидрогенизационных процессов нефтепереработки. Современное потребление катализаторов в гидропроцессах нефтепереработки составляет около 1,5 тыс. тонн/год, а к 2020 г. планируется увеличение их потребления до 8÷10 тыс. тонн/год. Данный рост потребления катализаторов требует наряду с импортом также исследований и создания отечественных катализаторов для гидропроцессов.

Катализаторы глубокой гидроочистки (КГГ) дизельных фракций и вакуумного газойля. Характерными чертами современных катализаторов гидроочистки дизельных фракций являются следующие: катализатор должен содержать кобальт и молибден в форме CoMoS фазы типов II и III, которая должна быть локализована в доступных для катализатора порах; активная фаза CoMoS не должна химически взаимодействовать с носителем, а при синтезе катализаторов должны применяться биметаллические комплексные соединения Co и Mo.

Данный подход позволил разработать новый катализатор гидроочистки дизельного топлива НИКА 01-01 с характеристиками, обеспечивающими по сравнению с лучшими импортными катализаторами понижение температуры процесса в среднем на 10 °С при остаточном содержании серы в дизельном топливе менее 10 ppm.

ПЛ-1

Одной из актуальных проблем российской нефтепереработки является глубокая гидроочистка сырья каталитического крекинга – вакуумного газойля (ВГО). Снижение содержания серы в сырье каталитического крекинга до 200-500 ppm резко увеличивает выход бензиновой фракции и снижает в ней остаточное содержание серы до 20 ppm. Это позволяет использовать такие бензиновые фракции без их дополнительной гидроочистки для приготовления товарных компаундированных бензинов, соответствующих стандарту Евро-5.

На основе поисковых исследований в ИК СО РАН созданы перспективные образцы трехкомпонентных кобальт-никель-молибденовых сульфидных катализаторов, обеспечивающие остаточное содержание серы в очищенном ВГО в 1,5÷2,0 раза меньше чем лучшие импортные катализаторы.

Катализаторы гидрокрекинга вакуумного газойля. Катализаторы гидрокрекинга вакуумного газойля (КГК) предназначены для получения дополнительных количеств светлых нефтепродуктов из остатков первичной перегонки. Сырьём для гидрокрекинга (ГК) являются вакуумные газойли с концом кипения до 580 °С, содержащие до 3,5 % серы и до 0,2 % азота. Типичными продуктами ГК являются углеводородный газ, нефтя, летнее дизельное топливо средние дистилляты и остаток с температурой кипения выше 360 °С.

В ИК СО РАН разработан NiMo – катализатор гидрокрекинга ВГО, позволяющий получать дизельные топлива с выходом, превышающим 60 %, при этом выход нежелательных углеводородных газов не превышает 2,5 %. Существенно, что разработанный катализатор содержит почти в 2 раза меньше металлов – Ni и Mo, что должно обеспечить гораздо меньшую его стоимость.

Катализаторы гидроизодепарафинизации дизельного топлива. Каталитические процессы получения низкозастывающих дизельных топлив основаны на использовании двух принципиально разных типов катализаторов – высококислотных катализаторов депарафинизации, на которых протекают преимущественно реакции крекинга n-парафинов, и катализаторов гидроизодепарафинизации, имеющих мягкую кислотность, и осуществляющих реакции изомеризации n-парафинов при минимальном крекировании.

Традиционно процессы депарафинизации характеризуется низкими выходами целевой дизельной фракции, как правило, не превышающими 80 %, и значительным – не менее 5 пунктов – снижением цетанового числа.

Соответственно для Российской Федерации, с ежегодным дефицитом зимних дизельных топлив предпочтительно использовать катализаторы гидроизодепарафинизации, обеспечивающие повышенный выход дизельной фракции при минимальном снижении цетанового числа.

В России процессы гидроизодепарафинизации дизельных топлив целиком основаны на использовании импортных катализаторов. Вновьразработанные катализаторы ИК СО РАН на основе Pd обеспечивают более высокий выход (на 9-10 %) по сравнению с импортными Pt-содержащими катализаторами.

Катализаторы и новые процессы для нефте(газо)химии. Каталитический способ получения сверхвысокомолекулярного полиэтилена. Сверхвысокомолекулярный полиэтилен (СВМПЭ) является уникальным полимерным материалом нового поколения для замены металлических материалов.

В Санкт-Петербургском филиале ИК СО РАН под руководством член-корр. РАН Иванчева С.С. разработано новое поколение постметаллоценовых катализаторов получения СВМПЭ. Принципиальное отличие СВМПЭ, получаемого на этих катализаторах, от традиционных марок заключается в возможности переработки получаемого порошка с использованием стандартного оборудования, в том числе и для формования сверхпрочных волокон для систем бронезащиты.

Биоразлагаемые полимеры. Биоразлагаемые термопластичные полимеры на основе дикарбоновых кислот и гликолей являются уникальными экологически чистыми полимерными материалами для замены традиционных термопластов в упаковочной индустрии.

В России производство термопластических полимеров данного типа, как и биоразлагаемых полимеров вообще, отсутствует. В основу технологии ИК СО РАН производства биоразлагаемых термопластических полимеров положен способ каталитической поликонденсации дикарбоновых кислот (или их эфиров) и диолов без использования растворителей, что на сегодняшний день является наиболее технологическим, ресурсо- и энергоэффективным и практически безотходным методом получения биоразлагаемых полиэфиров. В качестве сырья для производства этих полимеров выступают янтарная и адипиновая кислоты, этиленгликоль, пропандиол, бутандиол, а также другие соединения этих классов.

ПЛ-1

Полученные по такой технологии биоразлагаемые полимеры – полиэфиры можно перерабатывать на традиционном оборудовании, которое применяется для переработки полиэтилена. По сравнению с широко известным полилактидом, получаемым из молочной кислоты, предлагаемые биоразлагаемые полиэфиры, отличаются пластичностью и отсутствием хрупкости при отрицательных температурах.

Новый способ получения этилена. Этилен является самым крупнотоннажным органическим продуктом с мировым годовым объемом производства более 120 млн. тонн. Основным источником промышленного получения этилена является пиролиз различного углеводородного сырья (прямогонный бензин, ШФЛУ и др.). Выход этилена в таком процессе не превышает, как правило, 30 % мас.

Новые катализаторы и способ на их основе позволяет получать этилен путем каталитического селективного окисления этана: $C_2H_6 + \frac{1}{2}O_2 \rightarrow C_2H_4 + H_2O$.

Отличительной особенностью катализаторов нового типа является также возможность селективного окисления этана в этилен непосредственно в среде природного газа. При этом конверсия основной составляющей природного газа – метана не превышает 2-3 %, а селективность окисления этана в этилен достигает 90-92 %.

Заключение. Приведенные в докладе экспериментальные результаты свидетельствуют о наличии научных и технологических заделов для создания в России производства современных катализаторов для базовых гидрогенизационных процессов нефтепереработки, а также новых процессов нефте(газо)химии. Достигнутый уровень разработок российских катализаторов показывает наличие потенциала для конкуренции с лучшими импортными катализаторами.

MODELING AND SIMULATION OF COMPLEX HYDROCARBON CONVERSION PROCESSES

Froment G.F.

*Artie Mc Ferrin Department of Chemical Engineering
Texas A & M University, College Station, Tx3122
E-mail: gilbert.froment@live.com*

Most of the hydrocarbon conversion processes involve complex feedstocks and lead to reaction schemes that have been approximated in the past by excessive lumping of the components and their transformation pathways. The product yield patterns obtained in this way are bound to be incomplete and biased. Furthermore, the rate parameters of such models are inevitably also lumps and, therefore, not invariant with respect to the feedstock composition. This means the kinetics component of process simulators of this type have to be revised for each variant of the feedstock.

Progress in analytical techniques and recent developments in Chemical Reaction Engineering permit a fundamental and detailed, but also more realistic modeling approach. Using a stochastic procedure and accounting for the constraints imposed by the customary global feedstock analyses, the feed composition can be reconstructed at the molecular level. It shows good agreement with the results obtained by sophisticated analytical techniques.

With this information as a basis the complete reaction scheme is then generated in terms of elementary chemical steps by means of a computer algorithm based upon Boolean relation matrices and vectors characterizing the components and their transformation. Clearly, at this level the number of fundamental rate parameters becomes overwhelming.

The Single Events concept, based upon the transition state theory and statistical thermodynamics, was introduced to reduce the number of independent parameters of the kinetic model of a process. It factors out the structure effect from the entropy contribution to the rate coefficient and calculates it for every step by means of quantum chemical methods or approximations thereof. The remaining «single event entropy contribution» is unique for a given type of elementary step and is calculated from the experimental data. The application of the Evans-Polanyi relationship between the activation energy and the reaction enthalpy requires only two

ПЛ-2

experimental parameters per type of elementary step. Typically the number of independent rate parameters to be determined from experimental data on vacuum gas oil conversion processes is of the order of 30.

The approach has opened totally new perspectives for the kinetic modeling and simulation of a wide range of hydrocarbon conversion processes and will be illustrated for hydrocracking and catalytic cracking of vacuum gas oil. The detailed reaction scheme also provides insight into the nature and formation of irreversibly adsorbed components, commonly called «coke», that cause deactivation of the catalyst – an effect that can be rigorously included in the kinetic model.

АКТИВНЫЕ ФАЗЫ КАТАЛИЗАТОРОВ ГИДРОПЕРЕРАБОТКИ: СОВРЕМЕННОЕ СОСТОЯНИЕ И ПЕРСПЕКТИВЫ ИССЛЕДОВАНИЙ

Афанасьев П.

IRCELYON UMR 2556 Université Claude Bernard Lyon, Lyon, France

Катализаторы гидропереработки на основе сульфида молибдена MoS_2 используются в промышленности много десятилетий. Несмотря на это, до сих пор дискутируется структура активных центров, расположенных на краях кристаллических слоев сульфида. В частности, не имеют окончательного ответа вопросы о форме адсорбции водорода на сульфиде молибдена, о влиянии числа слоев в кристаллите на селективность и другие.

В последние годы значительный прогресс достигнут благодаря использованию микроскопии STM [1] и моделированию активных центров методом DFT [2]. Соответствие формы частиц наблюдаемых в STM расчетным данным позволило говорить о возникновении законченной теории. Согласно теоретическим представлениям, нанокристаллиты сульфида имеют треугольную или гексагональную форму. Активные центры находятся на боковых гранях (краях) кристаллитов. Боковые грани имеющие различную структуру (так называемые M- и S- края), образуются в зависимости от условий приготовления. Промотирование никелем или кобальтом проходит различно и зависит от структуры боковой грани.

Однако сопоставление предсказаний существующих моделей с данными реальных каталитических испытаний затруднено из-за сложности состава и обилия возможных взаимодействий в промышленных катализаторах. Одним из подходов к решению данных проблем может быть исследование модельных катализаторов, в составе которых уменьшено количество неконтролируемых параметров, а условия приготовления максимально благоприятны для наблюдения активной фазы. Модельные катализаторы достаточно просты, чтобы сделать возможным непосредственную проверку моделей, и вместе с тем представляют собой реальные системы, которые можно испытывать в традиционных каталитических установках. Такими модельными системами могут служить ненанесенный сульфид молибдена, или $\text{MoS}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$

ПЛ-3

обработанные в условиях специально подобранных для формирования кристаллитов со структурой активной поверхности М- или S- типа.

Адсорбция водорода на сульфидах исследовалась методом неупругого рассеяния нейтронов в зависимости от предварительной обработки и наличия промотора. В результате обнаружено, что состояние адсорбированного водорода на всех исследованных катализаторах соответствует -SH группам, а его количество коррелирует с условиями предварительной обработки.

Модельные катализаторы приготовленные в соответствии с фазовыми диаграммами для селективного образования М- и S- краев, не показывают ожидаемых различий активности и селективности. Вместе с тем, решающее влияние на активность и селективность оказывает присутствие избытка серы в виде S_2^{2-} частиц, которая при реакции с H_2 образует поверхностные -SH группы, обладающие гидрирующей активностью. Формирование кристаллитов MoS_2 , имеющих регулярную форму и стехиометрический состав края, приводит к резкому падению активности, тогда как размер кристаллитов почти не изменяется. Показано, что промотирование никелем и кобальтом проходит одинаково и также зависит от дефектности краев и наличия -SH групп. Полученные результаты не согласуются с существующими на сегодня теориями и требуют их существенного уточнения, для создания моделей обладающих реальной предсказательной силой.

Литература

- [1] A.S. Walton, J.V. Lauritsen, H. Topsøe, F. Besenbacher *J. Catal.* 308 (2013) 306.
- [2] P. Raybaud, *Appl. Catal. A: General* 322 (2007) 76.

CATALYTIC TECHNOLOGIES ARE EXPECTED TO DOMINATE PRODUCTION OF SYNTHETIC LIQUID FUELS FROM RENEWABLE AND ALTERNATIVE SOURCES

Herskowitz M.

*Blechner Center for Industrial Catalysis and Process Development
Ben-Gurion University of the Negev, Israel*

Land, air and marine transportation relies almost entirely on the availability of petroleum (crude oil)-derived liquid fuels. These fuels are complex mixtures of hydrocarbons that provide the special properties required in internal combustion engines. The crude oil undergoes significant modifications through a variety of sophisticated catalytic processes that convert the oil into the high-quality fuels required to meet well-established standards. Given the limited availability of crude oil, the specific geographic locations in which they are found, and the ongoing increase in the atmosphere of the greenhouse gas (GHG) carbon dioxide generated by burning these fuels, dependence in fuel oils poses major security, economic, and environmental problems worldwide.

Synthetic liquid fuels produced from renewable and alternative feedstocks are essential components of the future energy outlook, mainly for transportation. The potential feedstocks for large-scale production of synthetic fuels are divided into three groups: fossil (natural gas and coal), biomass and carbon dioxide combined with hydrogen from water. Three types of liquid fuels for transportation produced according to well-established standards are marketed: gasoline, jet and diesel. A large number of renewable and alternative liquid fuels, different than the standard fuels in their composition and properties, are marketed. However, it is expected that drop-in rather than blending products will have similar composition and properties as the standard liquid fuels thus using the existing distribution infrastructure.

Processing crude oil in refineries is dominated by catalytic technologies. Conversion of natural gas and coal is mostly practiced through a combination of two processes: catalytic gasification and Fischer-Tropsch synthesis (FTS). Biomass is converted to liquid fuels by thermal, catalytic and biological processes available in the market or being developed. The first generation technologies for production of fuels from edible feedstocks (corn, vegetable oils) are being replaced by the second generation technologies based on non-edible feedstocks. Technological challenges

ПЛ-4

related to the transformation of biomass or oils from biomass to fuels are just one aspect of the complex set of factors to be considered in the selection of the proper feedstock and process: feedstock availability, land use and sustainability, market competitiveness, life cycle analysis and GHG emissions including other environmental issues.

Among the three groups of processes described above, the group using the most basic raw materials – carbon dioxide and water – is definitely the most attractive alternative in terms of environmental and security considerations, although technological and economic (cost) issues remain to be resolved. Two main routes are currently being explored: (1) artificial photosynthesis through photocatalytic and photoelectrochemical processes and (2) splitting water into its components, hydrogen and oxygen, and using the hydrogen so obtained in the conversion of carbon dioxide to liquid fuels. The latter method has already been implemented on a large scale for the production of methane and methanol, but neither of these compounds is a real alternative to liquid fuels. Although the production of methanol is viable and likely to be further explored in the future, the conversion of carbon dioxide to a wide range of liquid products with properties best suited for transportation fuels is by far a better option. In practice, it is the only viable route for the production of jet fuel from carbon dioxide.

The Blechner Center (<http://www.bgu.ac.il/indcat/>) has developed, over the past two decades, infrastructure and expertise required to deal with a wide variety of challenging projects in the area of fuels in general and renewable fuels in particular. Specifically, it has developed a novel process for converting vegetable and algae oils to advanced green diesel and jet fuels. The Blechner Center is developing an integrated catalytic system for conversion of mixtures of CO₂/CO/H₂ to hydrocarbons that are readily converted to jet and gasoline fuels. The renewable hydrogen could be produced from water by various splitting technologies. Novel catalytic Fe-based materials combined with a novel design of the process yielded excellent, unprecedented performance. CO₂ conversions as high as 90% were obtained, reaching high selectivity to liquid (C₅+ hydrocarbons), well-beyond reported results in the scientific and patent literature.

This presentation will focus on existing and foreseeing catalytic processes for converting alternative and renewable feedstocks to liquid fuels. A critical analysis of viable catalytically- based technologies will be presented. The most sustainable options will be assessed.

RECENT INNOVATIONS IN HYDROCRACKING TECHNOLOGY

Gavin P. Towler

UOP LLC, a Honeywell Company
25 East Algonquin Road, Des Plaines, IL 60017-5016,
gavin.towler@honeywell.com

Hydrocracking is a refining process that converts heavy, high-boiling feedstock molecules to smaller, lower boiling products through carbon-carbon bond breaking with hydrogenation.

Hydrocracking technology is exhibiting high demand in the petroleum refining industry due to a combination of market drivers and environmental requirements, including:

- ◆ Desire to process opportunity crudes
 - Heavy feed stocks with increased contaminant levels
 - Higher levels of vacuum gas oil and residue
- ◆ Desire to maximize profit from existing assets
- ◆ Increasing demand for transportation fuels, especially diesel
- ◆ Strict environmental regulations that call for improved product quality

Hydrocracking catalysts are bifunctional. The cracking function is usually provided by an acidic support such as an amorphous oxide in combination with zeolites and a hydrogenating/dehydrogenating metal function. Typically, the metal function is provided by non-noble metal sulfides such as Ni/Mo or Ni/W.

The discovery and application of new materials in hydroprocessing is a potentially important approach to make breakthrough catalysts. Particularly, the utilization of new acidic materials can result in improved cracking function. This includes new zeolites as well as novel oxide matrix materials. Research is on-going to incorporate new materials that we have invented as well as new methods of preparation to improve these catalysts.

It is important to understand the fundamental differences that develop in the catalysts with the use of new materials or different preparation methods. The first evaluation is measured by performance in the pilot plant; then advanced characterization methods aid in understanding the changes that can explain the observed performance.

ПЛ-5

Honeywell's UOP has developed a new generation of catalysts with improved distillate yield. These can be utilized in several configurations, including the Enhanced Two- Stage UOP Unicracking™ Process, which has the highest proven diesel yields in the industry. Through our hydroprocessing alliance with Albemarle, UOP also provides state of the art hydrotreating and pretreat catalysts. In addition to distillate production for transportation fuels, lubricants are an important market segment of hydroprocessing. UOP and ExxonMobil Research and Engineering (EMRE) signed an Alliance agreement in July 2011 to provide hydrocracking fuels, fuels dewaxing, and high quality lubes finishing technology to the refining industry. EMRE MSDW™ and MAXSAT™ technologies combined with UOP Unicracking technology provides the optimum route to high quality Group III lubricants. Details of recent advances in hydrocracking catalysis for production of lube base oils will also be given.

ГИДРОПРОЦЕССЫ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ НАНОРАЗМЕРНЫХ И МЕЗОРАЗМЕРНЫХ КАТАЛИТИЧЕСКИХ СИСТЕМ

Хаджиев С.Н., Кадиев Х.М., Максимов А.Л.

*Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева (ИНХС РАН)
119991, Москва, Ленинский проспект, дом 29*

Вовлечение в переработку тяжелого сырья, включающего в себя различные типы высших углеводородов, олигомерных и полимерных соединений (асфальтены и смолы, полиароматические конденсированные углеводороды для нефтяного сырья; парафиновые воски из продуктов Фишера-Тропша; отходы, липиды, биополимеры, содержащиеся в лигноцеллюлозном сырье, биомасса водорослей и др.) требует разработки новых подходов к созданию процессов и катализаторов. Большая молекулярная масса и размер молекул сырья, способность к агрегации при изменении состава реакционной среды в условиях гидропроцессов ведет к тому, что традиционные катализаторы даже на основе широкопористых материалов обладают рядом существенных недостатков, таких как высокая скорость дезактивации и отравления, низкая активность по отношению к крупным молекулам из-за диффузионных ограничений. Так, при переработке гудрона превращению первоначально подвергаются относительно небольшие молекулы, что ведет к потере агрегативной устойчивости для крупных молекул асфальтенов и смол, а коксообразование и отложение металлов при их превращении способствуют очень быстрой дезактивации катализатора. Тяжелые компоненты сырья блокируют активные центры катализатора гидропереработки и резко уменьшают хемосорбцию и активацию водорода, что требует существенного повышения парциального давления водорода для поддержания требуемого уровня хемосорбции и активации последнего.

Такая ситуация привела к появлению и развитию нового перспективного направления в области создания новых подходов к переработке нефти и тяжелого углеродсодержащего сырья – применению нано- и мезоразмерных каталитически активных частиц, не стабилизированных носителем или подложкой, в условиях, сводящих их агломерацию к минимуму. Такой подход получил название наногетерогенного катализа. Сами частицы катализатора выступают в качестве «свободных» от блокировки поверхности и от взаимодействия с макроносителем микрореакторов, на которых протекают

ПЛ-6

химические превращения объемных субстратов. Этот подход позволяет перейти к более активному использованию сларри-систем с существенным повышением эффективности массообмена и теплопередачи и использования тепла реакции, резкому снижению диффузионных ограничений, повышению производительности катализатора.

Использование таких каталитических систем оказалось наиболее успешным в процессах гидроконверсии тяжелых нефтей и гудрона: катализаторы такого типа «гибки» по сырью и могут быть использованы для переработки различных видов тяжелого углеводородного сырья и полимерных отходов в синтетическую нефть. В условиях низкого давления, можно достичь высокой конверсии и получить высококачественную синтетическую нефть по критериям содержания металлов, коксуемости, плотности, вязкости. Были разработаны подходы получения наноразмерных частиц катализатора, получаемых методами «in situ» или «ex situ». Показано, что высокая концентрация наночастиц катализатора в реакционной среде способствует прерыванию реакций поликонденсации и полимеризации на начальной стадии, преодолевается существующий для традиционных нанесенных катализаторов диффузионный барьер при активации водорода и обеспечивается его подвод его к радикальным фрагментам термической деструкции макромолекул сырья.

Использование наногетерогенных катализаторов возможно и в других процессах нефтепереработки. Так, полученные из эмульсий водного раствора титановольфрамовых и никелевых солей в углеводородной среде позволяют проводить гидрирование полиароматических и непредельных соединений со скоростью, в несколько раз превосходящей таковую для традиционных никельвольфрамсульфидных катализаторов. Результатом является возможность эффективной гидродеароматизации среднедистиллятных фракций в сларри системах. Аналогичный процесс, проводимый с применением катализаторов образующихся in situ в ионных жидкостях обеспечивать селективное гидрирование сопряженных двойных связей и удаление сераорганических соединений в бензиновых фракциях. Еще одним процессом, где предлагаемый подход может найти свое применение, является гидрокрекинг парафиновых фракций продуктов Фишера-Тропша. Использование катализаторов на основе смешанных оксидов в присутствии металлов восьмой группы обеспечивает эффективное протекание процесса с образованием бензиновых и среднедистиллятных фракций.

КЛЮЧЕВЫЕ ЛЕКЦИИ

ОСНОВНЫЕ ПРОБЛЕМЫ В РАЗВИТИИ ПРОМЫШЛЕННЫХ ГИДРОКАТАЛИТИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ НЕФТЕПЕРЕРАБОТКИ РОССИИ

Капустин В.М.

ОАО «ВНИПИнефть», Москва

В последние годы состояние нефтепереработки в мире радикально изменилось. В таких странах как Кувейт, Саудовская Аравия, Объединенные Арабские Эмираты, Китай, Индия активно строятся и вводятся в эксплуатацию все новые мощности по нефтепереработке. Общей мировой тенденцией, наиболее ярко выраженной в промышленно развитых странах, стали ужесточение экологического законодательства, направленное на снижение вредных выбросов при сжигании топлив, а также постоянный рост требований к качеству нефтепродуктов.

В соответствии с техническим регламентом на нефтепродукты с 2011 г. производство бензина класса 2 и ниже прекращено. С 2016 г. отрасль должна перейти на выпуск бензинов и дизельного топлива по Евро-5. [11-18]

Согласно Генеральной схеме развития нефтепереработки России до 2020 г. намечено широкое освоение на НПЗ новых технологических процессов, таких как: каталитический крекинг вакуумного газойля, гидрокрекинг вакуумного газойля, гидрокрекинг нефтяных остатков, коксование, производство смазочных масел III группы (для двигателей Евро-5), производство водорода, изомеризация, алкилирование, риформинг, гидроочистка.

Большую роль среди указанных процессов будут играть современные варианты гидрокрекинга вакуумного газойля и нефтяных остатков, а также различные виды гидроочистки и гидрооблагораживания нефтяных дистиллятов.

Основные проблемы для России связаны на сегодняшний день с развитием процессов и катализаторов для получения дизельных топлив с содержанием серы ниже 10 ppm и высокими цетановыми характеристиками, что потребует введения в схему производства стадии деароматизации, строительства установок процесса гидроочистки, работающих при высоком давлении водорода или установок гидрокрекинга тяжелого сырья для производства дизельных компонентов.

КЛ-1

Важнейшим вопросом для России является развитие процессов, позволяющих улучшать низкотемпературные характеристики дизельного топлива (предельная температура фильтруемости, температура застывания), что может быть реализовано за счет процесса каталитической депарафинизации, основанного на селективном гидрокрекинге парафиновых углеводородов нормального строения, или за счет процесса изодепарафинизации n-парафиновых углеводородов в структуры разветвленного строения.

Возможны технологические схемы производства дизельного топлива, сочетающие в себе стадии гидроочистки, деароматизации и каталитической депарафинизации.

Интерес также представляют гидрогенизационные процессы переработки продуктов термокаталитических процессов. Наиболее перспективными направлениями являются варианты использования сочетаний процессов гидрирования, гидрогенолиза и использование установок высокого давления.

Особым направлением развития гидрогенизационных процессов являются процессы получения масел, отвечающих современным экологическим и эксплуатационным характеристикам. Реализация задач в рамках этого направления связана прежде всего с внедрением процессов гидрокрекинга.

В связи с возрастанием доли тяжелого сырья, вовлекаемого в переработку, увеличиваются мощности процесса гидрокрекинга тяжелых нефтяных остатков. Большой интерес возникает к процессам гидроконверсии тяжелого нефтяного сырья. В России в настоящее время также разработан процесс гидрооблагораживания тяжелых остатков и битуминозных нефтей, связанных с использованием современного наноразмерного катализатора.

Для реализации проектов строительства новых установок необходима современная база разработки и постановки на поток производства каталитических систем с различной глубиной конверсии.

АНАЛИЗ ЭФФЕКТИВНОСТИ МОДЕРНИЗАЦИИ НПЗ С ПРИМЕНЕНИЕМ ГИДРОПРОЦЕССОВ

Галкин В.В.¹, Махиянов В.А.², Левинбук М.И.^{1,2,3}

¹ОАО «Газпромнефть – Московский НПЗ», Москва, Россия

²Российский государственный университет нефти и газа им. И.М. Губкина,
Москва, Россия

³Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН,
Москва, Россия

В настоящем докладе представлены результаты технико-экономического анализа реконструкции НПЗ на основе различных схем нефтепереработки: бензиновой (на основе каталитического крекинга); дизельной (на основе гидрокрекинга вакуумного газойля); нефтехимической (на основе каталитического крекинга с максимальным выходом олефинов). Для облагораживания продуктов в схемах переработки предусматривается использование гидрооблагораживающих процессов.

В качестве основных критериев оценки эффективности приняты глубина переработки нефти, выход светлых нефтепродуктов, точка безубыточности, чистый дисконтированный доход и минимальная мощность завода при сроке окупаемости менее 15 лет.

По результатам анализа в работе делаются следующие рекомендации и выводы:

- инвестиционные затраты на развитие НПЗ со строительством установок гидрокрекинга сопоставимы с инвестициями по строительству установок коксования;
- наиболее эффективными по критерию минимальной мощности, при которой реконструкция НПЗ окупаема в условиях законодательства РФ, являются схемы с максимальной выработкой средних дистиллятов и процессом коксования для переработки тяжелых нефтяных остатков;
- изменение экспортных пошлин в 2015 году ведет к снижению маржи нефтепереработки, что приводит к экономической нецелесообразности эксплуатации средних НПЗ без процессов переработки тяжелых нефтяных остатков.

Полученные в работе результаты позволяют оптимизировать эффективность модернизации НПЗ с учетом затрат на строительство новых установок гидропереработки и динамики цен на нефть.

КАТАЛИЗАТОРЫ И ПРОЦЕССЫ ГИДРООЧИСТКИ И ГИДРОКРЕКИНГА ВАКУУМНОГО ГАЗОЙЛЯ

Климов О.В.

*Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, Новосибирск,
пр-т Академика Лаврентьева, 5, klm@catalysis.ru*

При атмосферно-вакуумной перегонке нефти доля получаемого вакуумного газойля (ВГО) как правило, составляет не менее 20 мас.% от всей нефти. Соответственно, переработка ВГО позволяет резко увеличить глубину переработки нефти и обеспечивает получение дополнительных количеств высококачественных моторных топлив. Для переработки ВГО по топливному варианту используются два основных гидрогенизационных каталитических процесса – глубокая гидроочистка, обеспечивающая получение малосернистого сырья для каталитического крекинга, с дальнейшим получением высокооктанового компонента бензина, и гидрокрекинг, наиболее ценными продуктами которого являются малосернистые среднестиллятные фракции – керосиновая и дизельная, не требующие дальнейшей переработки и являющиеся основными компонентами готовых товарных продуктов.

В докладе рассмотрены процессы и катализаторы глубокой гидроочистки и гидрокрекинга ВГО, наиболее широко представленные на российских нефтеперерабатывающих заводах в настоящее время, а также рассмотрен наиболее вероятный сценарий их развития в перспективе.

Отдельная часть доклада посвящена работам, выполненным в последние годы в ИК СО РАН. В частности, рассмотрены методы приготовления катализаторов глубокой гидроочистки ВГО, предназначенных для получения с максимальными выходами малосернистого сырья каталитического крекинга, и катализаторов для одностадийного гидрокрекинга, обеспечивающих получение с максимальными выходами малосернистых керосиновой и дизельной фракции.

КАТАЛИЗАТОРЫ И ВАРИАНТЫ КАТАЛИТИЧЕСКОЙ ПЕРЕРАБОТКИ БЕНЗИНОВОЙ ФРАКЦИИ

Шакун А.Н., Федорова М.Л.

ОАО «НПП Нефтехим», Краснодар

До введения евростандартов на автобензины долгое время схема переработки бензинов оставалась консервативной. Она сводилась к выделению фракции для установок платформинга с предварительной гидроочисткой и на отдельных заводах выделялась C₅-C₆-фракция, которая направлялась на установку изомеризации, совмещенную с блоком предгидроочистки.

Введение ограничений в автобензинах по бензолу – до 1% об. и ароматических – до 35% об. резко повысило требования как к катализаторам изомеризации и риформинга, так и схемам переработки бензинов.

В докладе рассматриваются различные варианты каталитической переработки бензиновых фракций для производства автобензинов по стандартам ЕВРО-5.

Основные варианты переработки представлены ниже в таблице:

Схема переработки фракции НК-180°С	Достоинства	Недостатки
1. Разделение НК-180°С на сырье C ₅ -C ₆ -изомеризации, среднюю фракцию 62-105°С и сырье риформинга	получение автокомпонента с содержанием бензола менее 1%	низкий выход высокооктанового автокомпонента
2. Разделение НК-180°С на сырье C ₅ -C ₆ -изомеризации и риформинга с выделением бензольной фракции из риформата	получение автокомпонентов с содержанием бензола менее 1%	– дополнительные затраты на фракционирование риформата; – дополнительные затраты на квалифицированную переработку бензольного концентрата (~35%)
3. Четкое фракционирование НК-180°С на сырье C ₅ -C ₆ -изомеризации и риформинга с содержанием бензол-образующих менее 0,5%	получение автокомпонента с содержанием бензола менее 1%	– снижение октанового числа и выхода изомеризата за счет утяжеления сырья; – снижение выхода риформата за счет облегчения сырья
4. Разделение НК-180°С на сырье C ₅ -C ₆ -изомеризации, C ₇ -изомеризации и риформинга	– высокий выход неароматического изомеризата; – высокий выход риформата с содержанием бензола менее 1%; – увеличение выработки автобензина по стандартам ЕВРО-5 смешением изомеризата и риформата	дополнительные затраты на C ₇ -изомеризацию

КЛ-4

В настоящее время в мировой нефтепереработке наиболее распространены первые две схемы, но все чаще реализуется схема и с четким фракционированием. Что касается варианта с двумя установками изомеризации, то по мере увеличения доли высокооктанового автобензина актуальность такой схемы будет постоянно возрастать.

Конечно, перспективы различных вариантов переработки бензинов в решающей степени зависят от эффективности катализаторов изомеризации и риформинга.

ОАО «НПП Нефтехим» представляет весь спектр катализаторов [1-4], необходимых для реализации различных вариантов переработки бензиновых фракций. Наиболее известным является низкотемпературный катализатор изомеризации C_5 - C_6 -фракций СИ-2, который подтверждает свою эффективность на десяти промышленных установках, кроме этого, проектируется ряд новых установок не только в России, но и за рубежом.

Разработки по увеличению эффективности катализаторов риформинга в компании также продолжаются. В настоящее время предлагаются новейшие марки катализаторов риформинга не только для установок со стационарным слоем, но и для установок с непрерывной регенерацией катализатора.

Последней разработкой ОАО «НПП Нефтехим» является катализатор изомеризации C_7 -фракции СИ-4. В настоящее время это единственный промышленный катализатор изомеризации, позволяющий с высокой селективностью перерабатывать фракцию 62-85°C (70-105°C) в изокомпонент с октановым числом до 85-87 пунктов.

Литература

- [1] А.Н. Шакун, Е.В. Демидова. Российская технология изомеризации «Изомалк-2» – лучшее технологическое решение для производства автобензинов Евро-4 и Евро-5. *Нефть. Газ. Новации*, 2010, **9**, 44-46.
- [2] А.Н. Шакун, М.Л. Федорова, Т.В. Карпенко. Новые проекты изомеризации по российским технологиям «Изомалк-2», «Изомалк-3», «Изомалк-4». *Межд. научно-практическая конф. «Нефтегазопереработка - 2012»*, г. Уфа, 22-25.05.2012, 38-39.
- [3] А.Н. Шакун, М.Л. Федорова. Российские катализаторы и технологии для производства высококачественных автомобильных бензинов. *I Санкт-Петербургский форум «Инновационные технологии в области получения и применения горючих и смазочных материалов»*, г. Санкт-Петербург, 24-25.09.2013.
- [4] А.Н. Шакун. Инновационные технологии изомеризации C_5 - C_6 -фракций «Изомалк-2», C_7 -фракции «Изомалк-4», н-бутана «Изомалк-3». Промышленный опыт применения. *XVII Всероссийское межотрасл. совещание «Газопереработка и газохимия, инновации, технологии, эффективность»*, г. Геленджик, 24-28.09.2013.

КАТАЛИЗАТОРЫ И ВАРИАНТЫ ПРОЦЕССА РИФОРМИНГА БЕНЗИНОВ

Белый А.С.

*Институт проблем переработки углеводородов СО РАН,
Омск, 644040, ул. Нефтезаводская, 54, belyi@ihcp.oscsbras.ru*

В докладе обобщены результаты исследований состояния платины в алюмоплатиновых катализаторах риформинга (КР), выполненных в ИППУ СО РАН за последние 20 лет. Основным результатом этих исследований является установление важной роли неметаллических состояний платины (Pt^{σ}) в процессах адсорбции и катализе реакций риформинга.

Приводятся результаты исследований модельных реакций гидрирования бензола, дегидрирования циклогексана и дегидроциклизации гептана. На основании анализа полученных результатов предложена видоизмененная классическая модель КР, согласно которой на поверхности окиси алюминия присутствуют Pt^{σ} - и Pt^0 -центры. Такая каталитическая система обладает высокой активностью и способствует протеканию реакции ароматизации с высокой селективностью.

На основании этих данных разработаны варианты оптимальных химических составов и рецептур приготовления новых марок катализаторов для производства ароматических углеводородов (бензола, толуола) и высокооктановых компонентов автобензинов в системах риформинга с неподвижным (экструдаты) и движущимися слоями (сфера) катализаторов.

Сформулированы основные принципы разработки технологий производства высокоэффективных катализаторов и их эксплуатации в промышленных условиях. Освоение производства состояло в разработке, создании и пуске технологий производства носителей (непрерывное осаждение гидроксида алюминия, пластификация и формовка в производстве сферического и экструдированного носителей) и катализаторов (вакуумное увлажнение и циркуляционные схемы пропитки носителей соединениями платины, рения и другими модифицирующими элементами, технологии восстановления, осернения и эксплуатации в рабочих режимах).

Производство экструдированных катализаторов (ПР-71, ПР-81) освоено в промышленном масштабе. Всего выпущено более 500 т катализаторов,

КЛ-5

которые успешно проявили себя при производстве ароматических углеводородов и высокооктановых бензинов на 12 промышленных установках России и Украины. Производство сферических катализаторов освоено в опытно-промышленном масштабе для систем риформинга с неподвижным слоем катализатора (ШПР-81). Первая опытно-промышленная партия катализатора ШПР-81 (22 т) наработана в 2011 г. и успешно эксплуатируется на установке Л-24-11/600 Омского НПЗ. Приготовление сферического катализатора РДС-С-4 освоено в опытном масштабе (1 кг). Проведены ресурсные испытания в широком диапазоне условий на пилотных установках. Полученные результаты свидетельствуют о его высоких потребительских свойствах, соответствующих современному мировому уровню.

Накопленный более чем 20-летний опыт промышленной эксплуатации катализаторов риформинга ПР-51, ПР-71 и ПР-81, показал, что катализаторы серии ПР проявляют более высокую селективность, чем обычные катализаторы средневропейского уровня. Это проявляется в увеличении выхода риформата на 3-5 % мас. с октановым числом ИОЧ = 96-97, повышении (на 3÷5 %) концентрации водорода в циркулирующем газе, снижении содержания бензола и толуола при общем росте содержания ароматических углеводородов.

Исследование свойств новых катализаторов позволило открыть принципиально новую возможность их использования в процессах совместной переработки пропан-бутановой и бензиновых фракций в типичные компоненты высокооктановых моторных топлив. Реализацией этой возможности стала разработка трех модификаций новой технологии производства высокооктановых экологически безопасных бензинов с селективностью образования целевого продукта, близкой к 100 %. Важной особенностью новых вариантов технологий риформинга является возможность производства высокооктановых риформатов 4 и 5 класса в соответствии с действующим регламентом моторных топлив. Для этих целей в технологические схемы риформинга включены технологические блоки гидроизомеризации бензол- и гептан-содержащих фракций, а также селектокрекинга низкооктановых алканов нормального строения. При этом альтернативной заменой бензолу и толуолу в составе риформинг бензинов выступают экологичные метилциклопентан и его производные.

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ГЕТЕРОПОЛИСОЕДИНЕНИЙ ДЛЯ ПРИГОТОВЛЕНИЯ КАТАЛИЗАТОРОВ ГИДРОПРОЦЕССОВ НЕФТЕПЕРЕРАБОТКИ

Пимерзин А.А., Никульшин П.А., Томина Н.Н.

*Самарский государственный технический университет, Самара,
Молодогвардейская, 244, pimerzin@sstu.smr.ru*

В ближайшие годы самыми крупнотоннажными процессами нефтепереработки продолжают оставаться гидрогенизационные технологии (гидроочистка, гидрокрекинг) и роль этих процессов будет возрастать в связи ужесточением норм по содержанию серы в моторных топливах, а также увеличением глубины переработки нефти и вовлечением нетрадиционных углеводородных ресурсов в переработку. Данные технологии являются каталитическими, и в их основе лежат катализаторы на основе сульфидов металлов переменной валентности.

В докладе представлены результаты исследований и разработок сульфидных катализаторов и процессов гидроочистки различного углеводородного сырья, проводимых сотрудниками кафедры химической технологии переработки нефти и газа Самарского государственного технического университета.

Развиваемые научные подходы к направленному синтезу наноразмерной сульфидной активной фазы, понимание природы полифункциональности работы активных центров и изучение способов управления селективностью сульфидных катализаторов, а также систематические исследования механизмов формирования активной фазы (генезиса) $\text{Co}(\text{Ni})\text{Mo}(\text{W})\text{S}$ позволили разработать:

- катализаторы и технологии глубокой гидроочистки прямогонных и смесевых дизельных фракций для получения дизельных топлив с ультранизким содержанием серы, отвечающих требованиям 4 и 5 классов Технического регламента РФ;
- катализаторы и технологии селективной гидроочистки бензина каталитического крекинга, обеспечивающие сохранение октанового числа при получении компонента товарного бензина с ультранизким содержанием серы;
- катализаторы и технологии гидрооблагораживания масляных фракций и глубокой гидроочистки вакуумного газойля.

УСТНЫЕ ДОКЛАДЫ
ЭКОНОМИЧЕСКИЕ ТЕНДЕНЦИИ РАЗВИТИЯ
НЕФТЕПЕРЕРАБОТКИ В РОССИИ

РАЗВИТИЕ НОВЫХ ЭНЕРГЕТИЧЕСКИХ РЫНКОВ: ВЫЗОВЫ И ОКНА ВОЗМОЖНОСТЕЙ

Карасев О.И., Клубова М.А., Матич Л.Ю., Чулок А.А.

*Национальный исследовательский университет – Высшая школа экономики,
Москва, ул. Мясницкая, д. 18, okarasev@hse.ru*

В настоящее время в научно-технической и инновационной политике развитых стран наблюдается переход от поддержки отдельных технологических направлений к поиску комплексных ответов на «Большие вызовы» (*Grand Challenges*) глобального и национального масштаба. Такой подход, активно используемый в современных форсайт-исследованиях, позволяет преодолеть фрагментарность, присущую традиционному целеполаганию и выбору приоритетов; он обеспечивает системное видение будущего развития отраслей экономики (в том числе, энергетики) [1-4].

Методология Форсайта предусматривает при построении «образа будущего» учет мнения широкого круга участников отрасли, своевременное выявление «слабых сигналов» (*Weak Signals*) и технологий-«джокеров» (*Wild Cards*), определение ключевых тенденций будущего развития и «окон возможностей».

Масштабное исследование такого рода проведено коллективом НИУ ВШЭ при разработке прогноза научно-технологического развития Российской Федерации на период до 2030 г. с использованием методологии Форсайта. В ходе проекта были выявлены тренды (социальные, экономические, экологические, технологические и научные), оказывающие наибольшее влияние на развитие мировой энергетики (см. *Рис. 1*), определены области концентрации научного потенциала и «белые пятна» российской науки, сформированы предложения по приоритетам развития.

В ходе работы экспертной панели, включающей более 500 представителей ведущих научных центров, организаций-производителей и потребителей инноваций, было выявлено и валидировано более 30 глобальных вызовов в сфере энергетики, среди наиболее значимых: истощение запасов легкоизвлекаемых углеводородов; развитие новых направлений использования традиционных энергоресурсов, рост конкуренции на мировых энергетических рынках и др., а также вызовы, специфичные для Российской Федерации, –

УД-1

низкая глубина переработки углеводородов, технологическая отсталость, низкая эффективность геологоразведочных работ в энергетике и ряд других.

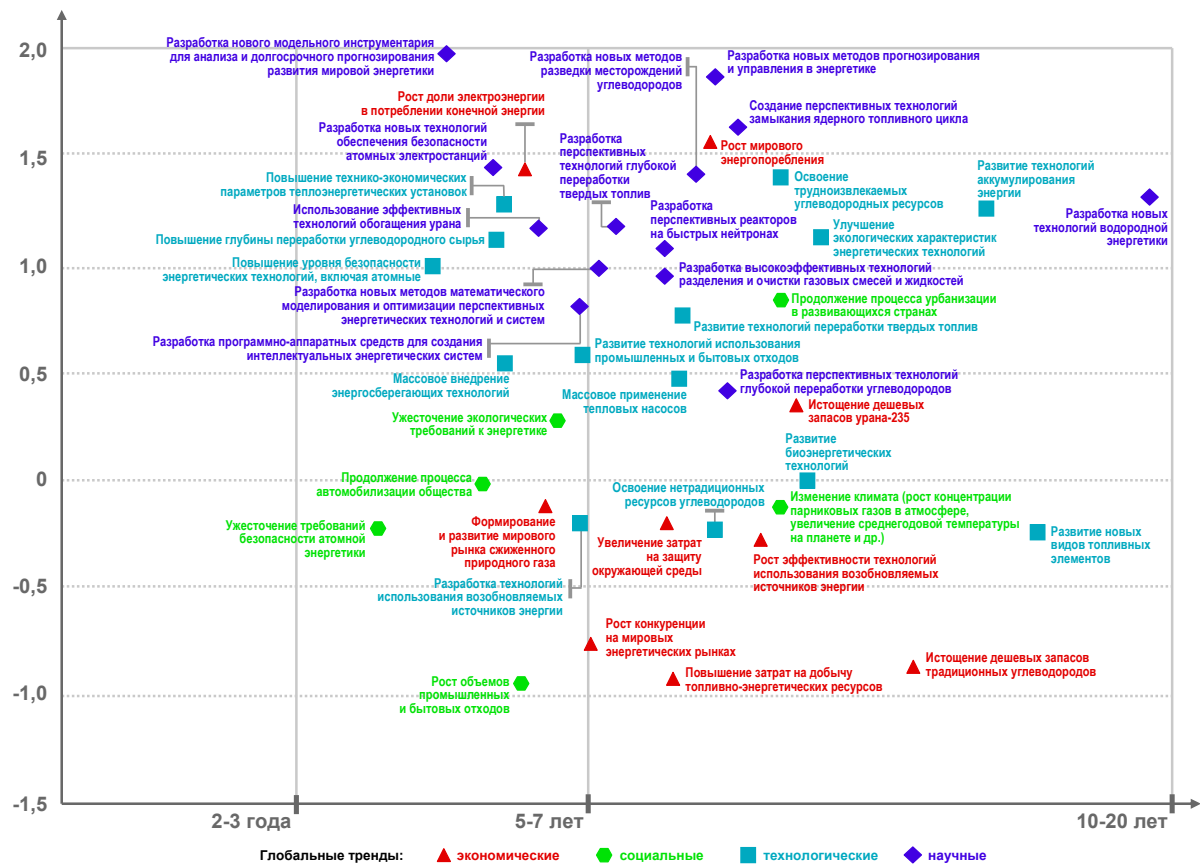


Рис. 1. Тренды и новые возможности в энергетическом секторе.
Источник: [5], экспертные исследования НИУ ВШЭ

Учет всех групп факторов, влияющих на развитие отрасли, позволил выявить «окна возможностей» для российского научно-технологического комплекса в сфере энергетики. Среди них: развитие возобновляемой энергетики; расширение способов утилизации промышленных и бытовых отходов; создание энергосберегающих и энергоэффективных технологий; развитие технологий для хранения электрической и тепловой энергии; добыча сжиженного природного газа и создание условий для его использования.

Литература

- [1] RAND (2006) The Global Technology Revolution 2020: In-Depth Analysis. Technical Report. Santa Monica, Arlington, Pittsburg: RAND Corporation.
- [2] OECD (2008) Energy Technology Perspectives: Scenarios & Strategies to 2050. Paris.
- [3] OECD/IEA (2012) Energy Technology Perspective 2012: Pathways to a Clean Energy System. Paris.
- [4] OECD (2012) OECD Environmental Outlook to 2050. The Consequences of Inaction. Paris: OECD Publishing.
- [5] Прогноз научно-технологического развития Российской Федерации на период до 2030 года, утвержден Правительством Российской Федерации 3.01.2014 г. № ДМ-П8-5.

СЦЕНАРИИ РАЗВИТИЯ НЕФТЕПЕРЕРАБАТЫВАЮЩЕЙ И НЕФТЕХИМИЧЕСКОЙ ОТРАСЛИ

Еделькина А.А., Клубова М.А., Матич Л.Ю.

Институт статистических исследований и экономики знаний НИУ ВШЭ,
Москва, ул. Мясницкая, д.18,
aedelkina@hse.ru, mklubova@hse.ru, lmatic@hse.ru

Формирование конкурентоспособного сектора нефтепереработки и нефтехимии является одной из ключевых задач российской промышленной политики. Базовым условием разработки системы мер, направленных на регулирование этого сектора, является формирование сценарного прогноза, отражающего возможные варианты его развития в долгосрочной перспективе с учетом комплекса воздействующих факторов.

На основе анализа глобальных и национальных трендов развития нефтепереработки и нефтехимии, а также с учетом макроэкономических сценариев развития России нами был разработан прогноз с выделением двух сценариев – консервативного и форсированного. В качестве основных сценарных факторов рассматривались: уровень развития инноваций, динамика основных макроэкономических показателей, рост топливно-энергетического комплекса в целом и др. (Таблица 1).

Таблица 1. Сценарии развития сектора нефтепереработки и нефтехимии

Факторы	Консервативный сценарий	Форсированный сценарий
Развитие инноваций	Инновации, ориентированные на активную модернизацию топливно-энергетического и сырьевого секторов. Сохранение структурных барьеров в развитии человеческого капитала, транспортной инфраструктуры, высоко- и среднетехнологичных гражданских секторов.	Реализация всех инновационных возможностей экономики. Создание масштабного несырьевого экспортного сектора, значительный приток иностранного капитала. Достижение целей, поставленных в указах Президента РФ от 7 мая 2012 г. № 596-606.
Рост ВВП	Замедление темпов (ниже 3%)	Повышение темпов (до 5,0-5,3%)
Доля ТЭК в ВВП	Снижение более чем на 20%	Снижение не менее чем в 1,7 раз при росте объема ТЭК на 15%
Объем экспорта энергоресурсов	Замедление темпов роста	Снижение не менее чем в 1,7 раз
Спрос на нефть	Умеренная динамика роста спроса на нефть (1–1,5%), в основном за счет внутреннего спроса	Незначительный рост объемов спроса на нефть. Опережающий прирост спроса на газ (превышение в 10 раз).
Развитие нефтепереработки	Умеренное повышение доли производств с высокой добавленной стоимостью. Увеличение объема и глубины переработки нефти. Активное внедрение передовых технологий	Смещение внутреннего спроса в сторону инновационных отраслей (более высоких уровней передела).

Источник: разработано авторами на основе [1] и [2].

УД-2

При реализации консервативного сценария в структуре спроса на нефтепродукты по-прежнему будет преобладать топливо для транспорта, а доля прочих продуктов снизится. Цепочка добавленной стоимости при этом не претерпит существенных изменений, и ее центром останется звено сбыта. Основными задачами, которые предстоит решить для сохранения рыночных позиций отечественных производителей, являются обеспечение выпуска ассортимента продукции, удовлетворяющего возрастающим требованиям технических регламентов, и сокращение операционных затрат посредством снижения норм расхода сырья, материалов и электроэнергии.

Реализация форсированного сценария будет означать сокращение добычи нефти и, соответственно, объемов нефтепереработки в абсолютном выражении, что приведет к ужесточению конкуренции как на внутреннем, так и на внешнем рынке. Изменится структура экспорта: снижение потребностей в топливе будет сопровождаться ростом спроса на нетопливные нефтепродукты. В этих условиях экспортные перспективы открываются только перед предприятиями, реализовавшими программы модернизации.

Прирост внутреннего спроса на продукцию сектора будет сопровождаться изменением его структуры. Спрос на крупнотоннажное производство в обозримом горизонте достигнет максимума, и, возможно, уже к 2019–2020 г. в отрасли будет наблюдаться избыточное предложение.

Для развития отрасли в этом сценарии требуется адекватный ответ на вызов диверсификации потребительского спроса, характерной для потребителей с более высоким уровнем благосостояния. При этом акцент должен быть перенесен с выпуска промежуточных продуктов на производство конечной продукции с высокой добавленной стоимостью, в том числе малотоннажной.

Литература

- [1] Энергетическая стратегия России на период до 2030 года. Утверждена распоряжением Правительства Российской Федерации от 13 ноября 2009 г. № 1715-р.
- [2] Прогноз долгосрочного социально-экономического развития РФ на период до 2030 г. // Министерство экономического развития Российской Федерации. – Март 2013 г.

УСТНЫЕ ДОКЛАДЫ

СЕКЦИЯ I.

**КАТАЛИЗАТОРЫ И ГИДРОПРОЦЕССЫ
ПЕРЕРАБОТКИ БЕНЗИНОВЫХ ФРАКЦИЙ И
УГЛЕВОДОРОДНЫХ ГАЗОВ**

КАТАЛИЗАТОРЫ ДЛЯ ИНТЕГРИРОВАННЫХ ПРОЦЕССОВ ПОЛУЧЕНИЯ ВЫСОКООКТАНОВЫХ КОМПОНЕНТОВ СОВРЕМЕННЫХ БЕНЗИНОВ

Смоликов М.Д.^{1,2}, Кирьянов Д.И.¹, Белый А.С.^{1,2}

¹Институт проблем переработки углеводородов СО РАН, Омск

²Омский государственный технический университет, Омск

E-mail: smolikov@ihcp.oscsbras.ru

В настоящее время при характеристике автомобильных бензинов, наряду с октановым числом, на передний план выступают качественные показатели – пониженное содержание ароматических углеводородов (в т.ч. бензола), увеличение доли углеводородов изомерного строения, улучшающих октановые характеристики головной, легко испаряемой фракции бензина [1]. Добиться улучшения качественных показателей в нужном направлении возможно путем перегруппировки углеводородного состава по следующим вариантам: изомеризацией головной фракции $nk \div 70^{\circ}C$ прямогонного бензина; гидроизомеризацией бензолсодержащей фракции ($nk \div 85^{\circ}C$) риформата; селективным гидрокрекингом *n*-парафиновых углеводородов в риформинг-бензине (изомеризате); комбинированием процессов изомеризации (гидроизомеризации, риформинга) с селективным гидрокрекингом непревращенных низкооктановых *n*-парафинов.

В работе рассмотрены катализаторы и процессы для получения высокооктановых компонентов бензинов, удовлетворяющих требованиям технического регламента Таможенного союза [1]. Интегрирование процессов получения высокооктановых, экологических компонентов бензинов в общую технологическую цепочку с существующими заводскими технологиями переработки прямогонных бензиновых фракций дает ряд преимуществ: уменьшается содержание ароматических углеводородов; практически полностью удаляется бензол; возрастают октановые числа продуктов; газовые продукты селективного гидрокрекинга *n*-парафинов на 90÷92 % состоят из пропана и бутана, которые являются ценными продуктами, в т.ч. для производства моторных топлив.

Литература

- [1] Технический регламент Таможенного союза ТР ТС 013/2011 «О требованиях к автомобильному и авиационному бензину, дизельному и судовому топливу, топливу для реактивных двигателей и топочному мазуту».

SLURRY-РЕАКТОРНАЯ СИСТЕМА ДЛЯ ПРОВЕДЕНИЯ НЕПРЕРЫВНЫХ ГИДРОПРОЦЕССОВ

Савченко В.И., Дорохов В.Г.

Институт проблем химической физики РАН, Черноголовка

E-mail: vsavch@icp.ac.ru

При проведении процессов, гидрирования, гидроочистки или гидроизомеризации эффективным способом увеличения производительности является использование мелкозернистых частиц катализатора, суспендированных в жидкости. Однако реализация таких процессов в непрерывном варианте связана с проблемой поддержания постоянной концентрации катализатора в реакционной среде из-за выноса твердых частиц с жидкими продуктами реакции. Актуальной задачей является конструирование реакторов (реакторных систем) с непрерывным пребыванием мелкозернистого материала без уноса его из аппарата.

Нами предложен оригинальный инерционный принцип разделения твердой и жидкой фаз и на его основе разработаны реакторные системы, позволяющие осуществлять гидрогенизационные процессы в непрерывном технологическом режиме.

Схемы некоторых конструкций реакторных систем приведены на рисунке.

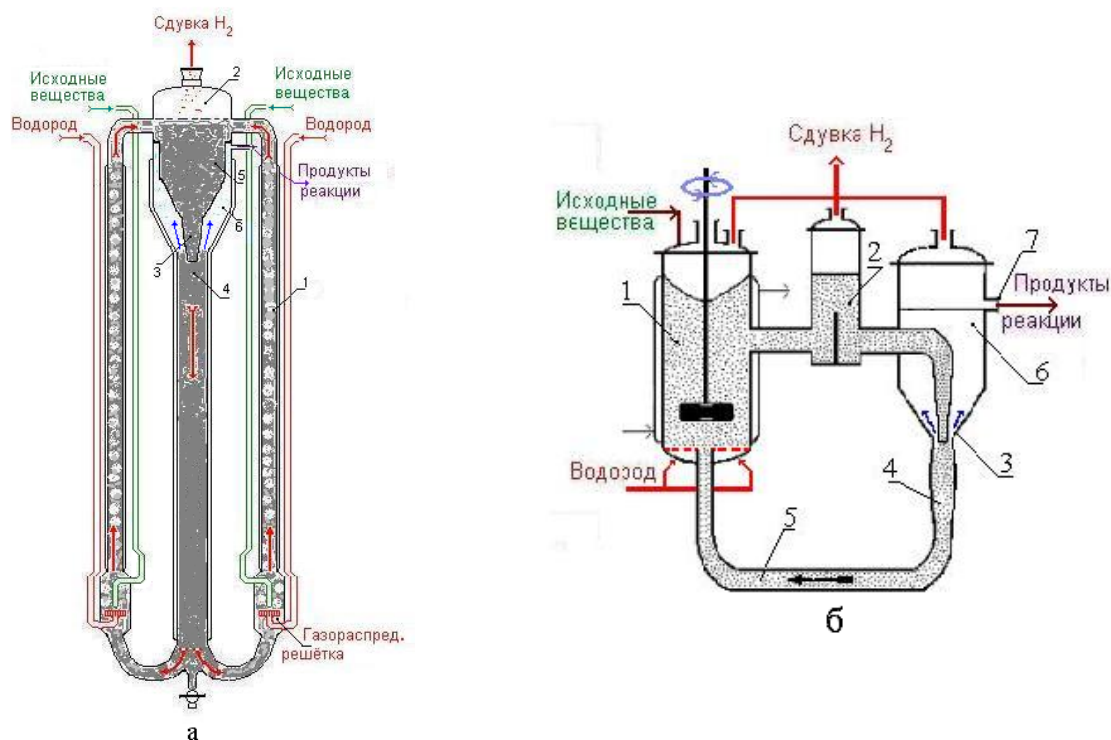


Рисунок. Схемы конструкций реакторных систем; а – барботажного типа, б – с мешалкой.

Реакторная система состоит из вертикального реактора 1 барботажного типа (а) или с мешалкой (б), газоотделителя 2 для выделения водорода из потока циркулирующей суспензии, сепарационного устройства для отделения катализатора от выводимой реакционной смеси и соединительных трубопроводов. Сепарационное устройство выполнено в виде конического патрубка 3, вставленного в соосный с ним диффузор 4 большего диаметра, так что в месте их сопряжения образуется зона внезапного расширения потока. В верхней части диффузор 4 соединяется с промежуточной емкостью 6 для сбора очищенных продуктов реакции и вывода их через штуцер 7.

Циркуляция суспензии осуществляется из реактора 1 через газоотделитель 2 к сепарационному устройству и далее по нижнему циркуляционному трубопроводу в центр нижней части реактора 1. При непрерывной подаче в реактор исходных компонентов часть реакционной смеси выводится через зазор между диффузором 4 и патрубком 3 в промежуточную емкость 6 в направлении, противоположном движению суспензии. Частицы катализатора под действием сил инерции продолжают движение с циркулирующей суспензией, не изменяя направления своего движения, в связи с чем, практически не попадают в поток выводимой жидкости.

Реакторы объемом 0,2 и 1 м³ были внедрены в ряде гидрогенизационных процессов. Они могут быть также использованы в любых других процессах с участием суспендированных твердых частиц, в том числе, проводимых при кипении реакционной смеси. Например, в процессах окисления, ионного обмена, полимеризации, очистки сточных вод, выщелачивания, фракционирования полидисперсных систем и др.

ОПЫТ ДЛИТЕЛЬНОЙ ПРОМЫШЛЕННОЙ ЭКСПЛУАТАЦИИ ЦЕОЛИТСОДЕРЖАЩИХ КАТАЛИЗАТОРОВ РИФОРМИНГА

**Марышев В.Б.¹, Осадченко А.И.¹,
Белоусов А.Е.², Вышенцев А.Ю.², Иванов С.Л.²**

¹ООО «НПФ «ОЛКАТ», Санкт-Петербург, olkat@mail.wplus.net

²ООО «Газпром переработка», Сургутский ЗСК, Сургут

На установке риформинга мощностью 1000 тыс. т/год Сургутского ЗСК (ООО «Газпром переработка») после пуска в 2002 году эксплуатируют третью загрузку цеолитсодержащих катализаторов. Это единственная установка риформинга в России, которая запроектирована и продолжает работать с использованием катализатора, носитель которого содержит эрионит.

За этот период усовершенствована как технология процесса, так и характеристики используемых катализаторов, что позволило не только существенно превысить проектные показатели процесса, но и получить базовый компонент для производства бензинов класса 5 по ТР.

В таблице 1 приведены основные показатели установки риформинга за этот период.

Таблица 1. Основные показатели риформинга на платиноэрионитном катализаторе.

Показатели	Проект	СГ-ЗП		СГ-ЗП-М		ГПС
		Первый цикл	Последний цикл	Первый цикл	Последний цикл	Первый цикл
Объемная скорость, ч ⁻¹	4,5	2,9	4,0	3,5	3,8	4,0
Температура на входе, °С	450-520	470	476	465	477	442
Давление, МПа	2,5	2,0	2,0	2,0	2,0	1,8
ИОЧ	92	92	93	94,5	92	96
Выход риформата, %мас.	78,6	82	89	90	92	87
Конц. Н ₂ , % мол.		87	88	88	90	86
Сырьё:						
– НК, °С		90	100	105	107	108
– N, % мас.		49	48	48	47	42
Продукт:						
– Ar, %мас.		55	56	58	56	59
– бензол, %мас.		4,5	3,5	1,5	1,2	1,2

Если первоначально в соответствии с проектом был загружен известный катализатор СГ-3П, разработанный для селективного гидрокрекинга парафинов, то в последующем использовали комбинированную загрузку усовершенствованных катализаторов разного состава (СГ-3П-М марка А и Б), а с 2012 года – загрузку трёх катализаторов (серия ГПС), отличающихся долей и характеристикой эрионита, пониженным содержанием платины, а также сферической формой.

Как условия процесса, так и качество стабильного риформата при использовании платиноэрионитного катализатора имеют существенные отличия. Прежде всего, процесс проводят при объёмной скорости втрое большей, чем на традиционном платинорениевом катализаторе, а также при температуре на входе в реакторы на 20-30 °С ниже, при этом такие показатели, как октановая характеристика риформата и концентрация водорода в циркулирующем ВСГ, имеют высокие значения. При одинаковом октановом числе стабильный риформат отличается меньшим содержанием ароматических углеводородов (59 против 66%мас.), большим содержанием циклопентановых углеводородов (9 против 3% масс.) и в четверо меньшим содержанием н-парафинов C₇₊.

Процесс риформинга с использованием цеолитного катализатора проводят с существенно меньшей дозировкой хлора и воды, что снижает коррозионную агрессивность среды.

Отличается также продолжительность окислительной регенерации катализатора на основе цеолитов, которая обычно составляет всего лишь 1-2 суток.

ОПТИМИЗАЦИЯ РЕЖИМОВ РАБОТЫ КАТАЛИЗАТОРОВ РИФОРМИНГА С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ МЕТОДА МАТЕМАТИЧЕСКОГО МОДЕЛИРОВАНИЯ

Иванчина Э.Д., Шарова Е.С.

*Национальный исследовательский Томский политехнический университет,
Томск, пр. Ленина, 30, E-mail: ied@tpu.ru*

В настоящее время математическое моделирование промышленных процессов стало общепризнанным методом решения задач по повышению эффективности действующих и разработке новых технологических процессов и аппаратов.

Методические основы моделирования каталитических процессов были заложены в работах отечественных ученых академика РАН Борескова Г.К. и чл.-корр. РАН Слинько М.Г., а также зарубежных исследователей Амундсона Н.А. и Ариса Р. В основе этого метода лежит подход, заключающийся в разбиении сложного химико-технологического процесса на ряд составляющих (физических и химических), отдельное их изучение и последующий синтез общей математической модели из математических моделей отдельных частей сложного процесса.

Оптимизация промышленных процессов является одним из важнейших этапов математического моделирования. При общей постановке задачи оптимизации должно быть найдено большое число оптимальных параметров процесса: температура, давление, состав реакционной смеси, скорость ее подачи и др.

Современные модификации Pt-Re-катализаторов процесса риформинга бензинов позволяют получить высокооктановый катализат с ИОЧ 96-98 при селективности 87-90 % мас. Однако неизбежно возникает вопрос об их стабильности в процессе эксплуатации, которая определяется углеводородным составом перерабатываемого сырья, технологическим режимом и конструктивными особенностями реакторного блока. Принципиально неверно сводить эту многофакторную задачу к делению катализаторов на «зарубежные» и «отечественные» по поверхностным признакам без учета физико-химических закономерностей протекания целевых и побочных реакций. Решить задачу прогноза работы катализаторов можно только с использованием кинетической модели, которая учитывает комплексное влияние на

деактивацию процессов коксообразования, отравления и старения. Кроме того, необходимо добавить к этому технологический уровень эксплуатации катализатора.

Важнейшим условием оптимальной эксплуатации бифункциональных катализаторов риформинга является сбалансированность их кислотной и металлической активности. Хлорорганические соединения, подаваемые в реакторный блок риформинга, превращаясь в хлористый водород способствуют повышению селективности превращения углеводородов на поверхности и, тем самым увеличивают глубину переработки углеводородного сырья и октановое число продукта. Необходимо учитывать обратимость адсорбции хлора на активной поверхности катализатора. Физико-химическая модель процесса позволят определять оптимальные технологические условия и углеводородный состав перерабатываемого сырья, обеспечивающие повышение эффективности за счет сбалансированности кислотной и металлической активности катализатора, т. е. осуществлять оптимизацию работы промышленного реактора при различных режимах его эксплуатации.

Для проведения полного мониторинга работы катализаторов риформинга с учетом текущего потенциала его активности и количественной оценкой оптимальной активности (активность, соответствующая условию термодинамического равновесия реакций коксообразования и гидрирования промежуточных продуктов уплотнения) была разработана Система контроля работы катализаторов. Данная система позволяет оценить степень вовлечения всех показателей (факторов) в процесс регулирования технологического режима работы установки, от которых определяющим образом зависит реализация рабочего потенциала катализатора. При этом различают зависимые и независимые факторы. К независимым факторам относят, прежде всего, углеводородный состав сырья и октановое число бензинов, а также степень очистки сырья от вредных примесей. К зависимым факторам (зависимыми считаются те факторы, на которые можно повлиять в процессе регулирования) относятся расход реагентов, температура, подача хлорагентов.

Наиболее эффективно многопараметрическое регулирование при наличии обобщенного критерия, который характеризует как потенциал катализатора, так и степень его реализации. В качестве составляющих такого критерия мы используем коксообразование на поверхности катализатора, длительность сырьевых циклов и суммарный объем переработанного сырья.

ГИДРО- И БЕЗВОДОРОДНОЕ ОБЛАГОРАЖИВАНИЕ ПРЯМОГОННОЙ БЕНЗИНОВОЙ ФРАКЦИИ НА КАТАЛИЗАТОРЕ КГИ-12

Туктин Б., Шаповалова Л.Б., Жандаров Е.К., Жеделхан М.Ж.

*Институт органического катализа и электрохимии им. Д.В. Сокольского,
Алматы, Республика Казахстан. E-mail: tuktin_balga@mail.ru*

Существующие промышленные катализаторы переработки нефтяных фракций в Казахстане и странах СНГ не удовлетворяют возросшим требованиям к качеству моторных топлив. Наблюдается постоянная тенденция ужесточения экологических характеристик автомобильных бензинов. Согласно международным стандартам требуется существенное ограничение содержания серы, бензола, ароматических и олефиновых углеводородов в бензине. В связи с этим создание новых высокоэффективных катализаторов облагораживания низкооктановых бензинов весьма актуально.

В данной работе приведены результаты исследования процесса переработки прямогонной бензиновой фракции на алюмоникельмолибденовом катализаторе, модифицированном добавками цеолита ZSM-5, фосфора и РЗЭ (КГИ-12).

При гидропереработке прямогонной бензиновой фракции на катализаторе КГИ-12 при 320 °С выход жидкого катализата составляет 98,0 %, в нем содержится 24,1 % парафинов C₅-C₁₀; 36,1 % изоалканов C₅-C₁₀; 0,9 % олефинов C₄-C₈; количество ароматических и нафтеновых углеводородов – 4,7 и 34,2% соответственно. С ростом температуры гидропереработки прямогонного бензина от 320 °С до 400 °С выход облагороженного бензина практически не меняется – 97,0 %. В продуктах реакции до 45,1 % повышается количество изо-алканов C₄-C₁₀, доля парафинов C₄-C₁₀ и нафтеновых углеводородов снижается до 18,4 и 31,0 % соответственно. Выход олефинов и ароматических соединений практически не меняется и колеблется в пределах 0,9-1,0% и 4,6-4,7 % соответственно. Основным направлением процессов гидропереработки бензиновой фракции является изомеризация n-алканов, что обуславливает высокое октановое число: 92,1 (И.М.) и 81,7 (М.М.), при остаточном содержании серы = 0,0015 %.

Следует отметить, что в связи с дефицитом водорода в настоящее время большое внимание уделяется процессам безводородного облагораживания различных видов углеводородного сырья на цеолитсодержащих катализаторах, модифицированных металлами переходных групп, поэтому было изучено поведение катализатора КГИ-12 в процессе безводородной переработки прямогонной бензиновой фракции. Установлено, что в интервале 350-500 °С выход жидкого катализата снижается от 77,0 до 20,0 %. В этих условиях в катализате возрастает содержание изоалканов от 21,9 до 29,9 %, олефинов от 1,9 до 4,8 %, ароматических углеводородов от 14,1 до 20,7 %. В газовой фазе преобладают пропан и бутан (≥ 80 %). Октановое число облагороженного бензина повышается от 73,1 до 78,2-85,3 (И.М.) и от 54,1 до 63,0-60,4 (М.М.).

Исследования с помощью комплекса физико-химических методов позволили установить, что для катализатора КГИ-12 характерно присутствие как металлических, так и кислотно-основных центров. В состав кислотных центров входят металлы в различной степени окисления, закрепленные как внутри цеолитных полостей, так и на их внешней стороне.

Структура и состав образующихся продуктов при гидро- и безводородной переработке прямогонной бензиновой фракции свидетельствуют о развитии на разработанном модифицированном цеолитсодержащем катализаторе КГИ-12 нескольких направлений превращения парафинов: одновременно и параллельно протекают реакции крекинга, дегидрирования, изомеризации, дегидроциклизации, алкилирования. Предположено, что превращения углеводородов на катализаторе КГИ-12 осуществляются по механизму, где имеет место прямая корреляция кислотных свойств катализатора, его активности и селективности.

Сравнительный анализ процессов гидро- и безводородной переработки углеводородного сырья на полифункциональном катализаторе КГИ-12 показывает, что при безводородной переработке, особенно при высоких температурах, преобладает крекинговое направление, а в процессах гидропереработки – реакции гидроизомеризации.

КАТАЛИЗАТОРЫ ГИДРОПРОЦЕССОВ СЕРИИ РК

Смирнов В.К., Ирисова К.Н., Талисман Е.Л., Поняткова З.Ю.

ООО «Компания КАТАХИМ», Москва, Россия

Технический уровень гидропроцессов является отражением и показателем технического уровня нефтеперерабатывающей отрасли в целом.

Все моторные топлива в полном объёме проходят 1-2 или более переделов в условиях каталитической гидрогенизации. Другие нефтепродукты, включая самые крупнотоннажные (котельные топлива) и весьма ограниченного применения (свечной парафин), также нарабатываются с применением гидропроцессов.

Значение катализаторов гидрооблагораживания нефтяных фракций в этом комплексе проблем нельзя переоценить.

Целью гидропроцессов является, во-первых, удаление из сырья нежелательных примесей (сера, азот, тяжёлые металлы), во-вторых, изменение углеводородного состава сырья для придания требуемых потребительских свойств продукту.

Широкий набор сырьевых источников, углубление переработки нефти, вовлечение в оборот вторичных продуктов и ужесточение на законодательном уровне требований к качеству продуктов являются основой постоянного интереса и усилий разработчиков и производителей в расширении ассортимента катализаторов гидропроцессов.

Принимая вызовы со стороны потребителей катализаторов гидропроцессов, разработчики сталкиваются со специфическими проблемами их промышленного производства как общемирового масштаба, так и ограниченных пределами страны, но оттого не менее острыми и болезненными. К ним относится сырьевая база, прежде всего производство активного оксида алюминия – носителя катализаторов гидропроцессов, составляющего в них 80-90% мас. С карты страны исчезло производство активного оксида алюминия высокой чистоты путём переосаждения по аммиачно-нитратной схеме (Днепродзержинск), производство по периодической схеме приёмистого к модифицированию пористой структуры активного оксида алюминия переосаждением по алюминатно-нитратной схеме (г. Рязань), производство незаменимого для крупнотоннажных катализаторов неглубокого гидрооблагораживания переосаждением по алюминатно-сульфатной схеме

(г. Новокуйбышевск). Взамен имеется производство в полупромышленном объёме активного оксида алюминия со стабильным качеством по схеме термохимической активации гидраргилита с последующей гидротермальной активацией (ЗАО «Нижегородские сорбенты») и промышленное производство по той же схеме, на котором отработка качества продукции и необходимого ассортимента ещё впереди (ООО «Ишимбайский СХЗК»).

С резким сокращением производства отечественных катализаторов гидропроцессов перестала развиваться и до того небогатая материальная база, в том числе темам формовочного оборудования и оборудования для термической обработки. В этих условиях российские разработчики в области катализаторов гидропроцессов рискуют остаться на уровне более или менее добросовестно цитируемых источников информации.

В ООО «Компания КАТАХИМ» разработаны несколько серий катализаторов гидрооблагораживания нефтепродуктов применительно к сырью и требованиям к качеству продукта.

Серия РК-442 и РК-442У для гидрооблагораживания остаточных фракций (вакуумный газойль) с получением сырья процессов крекинга в условиях FCC и TCC и для глубокого гидрокрекинга с получением моторных топлив. Катализаторы в промышленном масштабе в количестве более тысячи тонн произведены на материальной базе ЗАО «Промышленные катализаторы» (г. Рязань) и ООО «Стерлитамакский завод катализаторов» и эксплуатировались на установках ОАО «Ново-Уфимский НПЗ», ОАО «Уфимский НПЗ», ОАО «Уфанефтехим», ОАО «Салаватнефтеоргсинтез»

Современные версии катализатора РК-442 и цеолитсодержащего РК-442У ориентированы на получение среднестиллятных малосернистых нефтяных фракций.

Серия РК-231 для глубокого гидрооблагораживания среднестиллятных прямогонных и смесевых фракций; современные версии ориентированы на остаточное содержание серы 10 ppm и ниже.

Серия РК-438 для глубокого гидрооблагораживания масляных фракций на установках невысокого давления с получением высокоиндексных базовых масел. Катализаторы серии РК-438 эксплуатируются на ООО «Лукойл-Нижегороднефтеоргсинтез».

УД-І-6

Серия РК-100 (113,114,115) для гидрооблагораживания бензиновых фракций прямогонных и смесевых – сырья риформинга, в том числе бензинов каталитического крекинга.

Серия РК-720 для селективного гидрокрекинга (депарафинизации) дизельных фракций на отечественной сырьевой базе, включая цеолиты типа пентасил, для получения низкозастывающих дизельных топлив.

Серия РК-500 для деме­таллизации и подготовки нефтяного сырья гидропро­цессов, а также защиты основных катализаторов.

Набор и качество катализаторов серии РК позволяет гибко реагировать на запросы предприятий – потребителей. ООО «Компания КАТАХИМ» разрабатывает системы на основе катализаторов серии РК для решения текущих конкретных задач, включая колебания по составу сырья.

НИЗКОТЕМПЕРАТУРНАЯ ИЗОМЕРИЗАЦИЯ Н-БУТАНА В СРЕДЕ ВОДОРОДА НА Pd-СОДЕРЖАЩЕМ ДИОКСИДЕ ЦИРКОНИЯ

Овчинникова Е.В., Уржунцев Г.А., Нестеренко С.С.,
Чумаченко В.А., Ечевский Г.В.

*Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН,
Новосибирск, пр-т Академика Лаврентьева, 5, evo@catalysis.ru*

Изобутан является одним из ключевых сырьевых ресурсов нефтепереработки при производстве высокооктановых компонентов моторных топлив. В процессе кислотного каталитического алкилирования изобутана бутиленами получают изооктаны – бензиновые фракции, обладающие высокой стабильностью и детонационной стойкостью. Дегидрирование изобутана в изобутилен и последующая этерификация его метанолом приводит к получению МТБЭ – октаноповышающей оксигенатной добавки к моторным топливам.

Промышленный процесс изомеризации н-бутана, реализован на Si-содержащем катализаторе в области низких температур 150-200 °С. Этот процесс характеризуется высокими величинами конверсии н-бутана, сопоставимыми с равновесными значениями, и селективности по изобутану, однако необходимо постоянно дозировать токсичную хлорорганику для поддержания стабильности катализатора и соблюдать жесткие требования к содержанию микропримесей воды и серы в сырье. В связи с этим, актуальны поиски новых каталитических систем, эффективных в процессе низкотемпературной скелетной изомеризации н-бутана. Последнее десятилетие катализаторы на основе диоксида циркония рассматриваются как одни из наиболее перспективных в указанном процессе.

В ИК СО РАН был разработан модифицированный палладием катализатор на основе сульфатированного диоксида циркония (Pd-SZ) [1]. Результаты исследования Pd-SZ катализатора в реакции изомеризации н-бутана показали его высокую активность и стабильность [2]. Было установлено, что одним из ключевых факторов, определяющих эффективность изомеризации н-бутана на Pd-SZ катализаторе, является содержание водорода в реакционной смеси.

В настоящей работе приводятся результаты кинетических исследований реакции вдали от равновесия, в области значений конверсий 5÷25%, при

УД-I-7

вариации мольного соотношения H_2/C_4 $0,1 \div 1$, нагрузки по н-бутану $1,3 \div 11,0$ ч⁻¹. Исследования проводились на лабораторной проточной установке, катализатор содержал 0,3% мас. палладия и был приготовлен в виде фракции $0,25 \div 0,50$ мм.

Определено, что скорости образования основных продуктов реакций имеют отрицательные кинетические порядки по водороду и по соотношению H_2/C_4 .

Показано, что при снижении соотношения H_2/C_4 от 0,4 до 0,1 при постоянной конверсии $X=14\% \pm 1,5$ почти в 4 раза увеличивается скорость образования изобутана (рис. 1). Увеличение соотношения H_2/C_4 от 0,1 до 1 при $X=14\%$ приводит к росту селективности по продуктам C_1+C_2 и к снижению селективности по продуктам C_3+C_5 , что может свидетельствовать об увеличении вклада маршрута изомеризации н-бутана по мономолекулярному механизму.

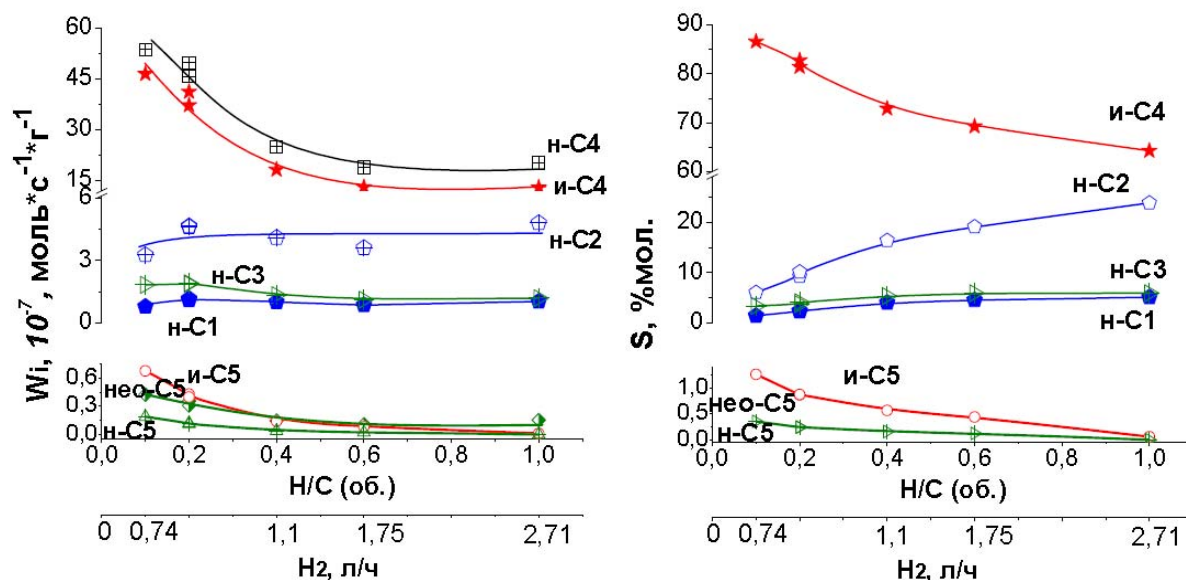


Рис. 1. Влияние соотношения H_2/C_4 на скорости образования и селективности по продуктам при $X=14\% \pm 1,5$, $T=150$ °С, нагрузке по н-бутану $3.5 \div 9.3$ ч⁻¹

Таким образом, низкое содержание водорода в смеси способствует более эффективной изомеризации н-бутана на Pd-SZ катализаторе, а увеличение его содержания в реакционной смеси в большей мере тормозит скорость образования изобутана, чем скорости образования побочных продуктов.

Литература

- [1] Патент РФ 2306175, 2007.
- [2] G.A. Urzhuntsev, E.V. Ovchinnikova, V.A. Chumachenko, S.A. Yashnik, V.I. Zaikovskiy, G.V. Echevsky, *Chem. Eng. J.*, 2014, **238**, 148.

МАТЕМАТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ КАТАЛИТИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ НЕФТЕПЕРЕРАБОТКИ НА ОСНОВЕ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИ СОДЕРЖАТЕЛЬНЫХ КИНЕТИЧЕСКИХ МОДЕЛЕЙ

Загоруйко А.Н.^{1,2}, Носков А.С.¹

¹Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН,
630090, Новосибирск, пр. Лаврентьева, 5, e-mail: zagor@catalysis.ru
²Томский политехнический университет, 634050, Томск, пр. Ленина, 30

Доклад посвящен вопросам моделирования сложных процессов нефтепереработки. В основу описанного подхода положено применение детальных кинетических моделей, использующих запись уравнений в термодинамически содержательной форме. Обсуждается методология построения таких моделей и определения их параметров.

Важным вопросом, определяющим эффективность применения таких кинетических моделей, является их оптимизация и разумная минимизация числа параметров модели. В работе показано, что скорости типовых реакций для компонентов одного гомологического ряда могут быть представлены одним кинетическим уравнением с описанием различий в скоростях для различных гомологов за счет корректного учета влияния значений термодинамических потенциалов (в частности, свободной энергии Гиббса соответствующей реакции) на наблюдаемую энергию активации реакции.

Применение описанной методики продемонстрировано на примере процесса риформинга нефтяных фракций [1]. В частности, показано, что скорости реакций ароматизации нормальных и изо-парафинов могут быть описаны единым кинетическим уравнением:

$$W_j = k_0 \exp\left(-\frac{E + \beta \Delta G_j}{RT}\right) \left(P_{n/i-Pi} - \frac{P_{ARi} P_{H_2}^4}{K_{Pj}} \right),$$

где k_0 – предэкспонента, E – энергия активации, ΔG_j – свободная энергия Гиббса j -ой реакции, P – парциальные давления реагентов, K_{Pj} – константа равновесия j -ой реакции, β – эмпирический коэффициент.

Аналогичный подход может быть использован для описания скорости реакций гидродециклизации нафтенов. Для реакций крекинга парафинов и изо-парафинов могут использоваться как кинетические уравнения со степенными эмпирическими зависимостями скорости реакции от числа атомов в молекуле

УД-I-8

исходного парафина, так и с зависимостями скорости реакции от энергии разрываемой при крекинге связи.

Предложенная на основе данного подхода модель процесса риформинга оперирует 144 индивидуальными реакциями, в которых участвует 62 индивидуальных и групповых компонента, при этом обеспечивая качественно адекватное и количественно точное описание экспериментальных данных с использованием всего лишь 22 кинетических параметров. Уровень сложности модели вполне приемлем для инженерных расчетов, а также для надежного определения кинетических параметров на основе ограниченных массивов экспериментальной кинетической информации. При этом по соотношению степени детализации реакционной системы к степени сложности предложенная модель существенно превосходит все ранее известные кинетические модели процесса риформинга (рис. 1).

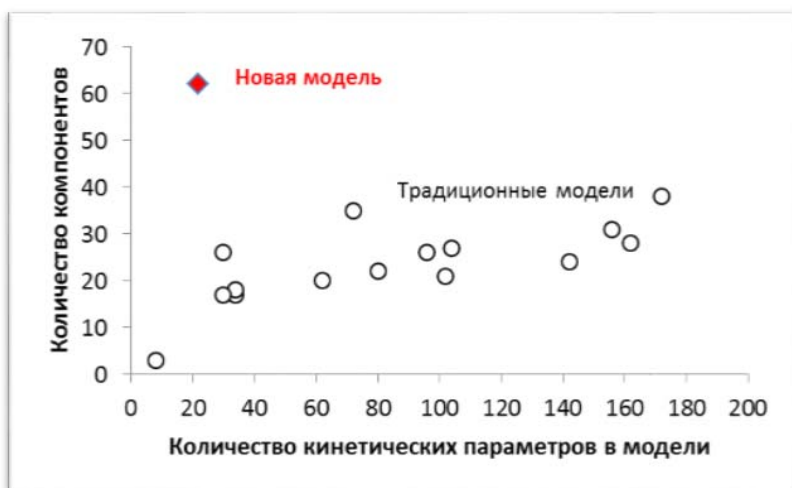


Рис. 1. Соотношение уровня детальности и уровня сложности предложенной модели и традиционных моделей процесса риформинга (по данным [2])

Использование концепции термодинамически содержательных кинетических моделей позволяет моделировать каталитические процессы нефтепереработки в широком диапазоне их ключевых технологических параметров с количественным прогнозированием важных технических характеристик процесса для различных условий применения, в том числе в случаях существенного изменения состава сырья или применения принципиально нового типа катализатора, для которых отсутствуют прецеденты промышленного применения.

Литература

- [1] A. Zagoruiko, A. Belyi, M. Smolikov, A. Noskov, *Catalysis Today* 2014, **220–222**, 168.
- [2] M.R. Rahimpour, M. Jafari, D. Iranshahi, *Applied Energy* 2013, **109**, 79.

ВЛИЯНИЕ СОДЕРЖАНИЯ КРЕМНИЯ В АЛЮМОСИЛИКАТНЫХ НОСИТЕЛЯХ НА АКТИВНОСТЬ Co-Mo КАТАЛИЗАТОРОВ ГИДРООЧИСТКИ В ГИДРОГЕНОЛИЗЕ ТИОФЕНА

Леонова К.А., Климов О.В., Перейма В.Ю., Дик П.П., Будуква С.В.,
Уваркина Д.Д., Носков А.С.

*Институт катализа им. Г.К. Борескова, Новосибирск,
пр. Академика Лаврентьева 5, lakmallow@catalysis.ru*

Рост потребления нефтепродуктов требует вовлечения в переработку тяжелого сырья, которое характеризуется высоким содержанием сернистых соединений. Как следствие, увеличивается концентрация серосодержащих соединений в целевых нефтепродуктах, таких как дизельное топливо и бензин. Поэтому для соблюдения экологических норм по содержанию серы в дизельных и бензиновых фракциях необходимо увеличивать глубину гидрообессеривания. Для решения данной задачи требуется создание новых высокоактивных катализаторов гидроочистки.

Типичные катализаторы гидроочистки представляют собой MoS_2 частицы, декорированные атомами Co или Ni и нанесенные на $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. В качестве активного компонента выступает Co-Mo-S фаза, строение которой было предложено Topsøe et al. [1-2] при изучении Co-Mo катализаторов различными физико-химическими методами. $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ обычно используют в качестве носителя катализаторов гидроочистки вследствие его инертности ко всем протекающим в реакторе процессам и возможности создания носителя с необходимыми текстурными и прочностными характеристиками. Носители, которые могут быть использованы как альтернатива $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, – это носители с добавлением кремния, такие как алюмосиликаты. В отличие от оксида алюминия, алюмосиликатные носители не обладают каталитической инертностью в реакциях, протекающих в процессе гидроочистки, и способны влиять на активность катализатора в реакции гидрогенолиза серосодержащих соединений. При этом изменение активности Co-Mo катализаторов на основе алюмосиликатных носителей возможно за счет изменения содержания кремния в носителе.

Целью работы является изучение влияния содержания кремния в алюмосиликатных носителях на гидрогенолиз тиофена в гидроочистке модельной смеси путем изменения концентрации кремния в исходном алюмосиликате и количества связующего при приготовлении носителей.

УД-1-9

Носители готовили методом формования предварительно приготовленных порошков алюмосиликатов с различным содержанием кремния (соотношение Si/Al составляло 0,1, 0,15, 0,2, 0,5) и порошка оксида алюминия (производства Sasol GmbH). Содержание связующего по отношению к конечному носителю составляло 30 и 10%. Катализаторы готовили пропиткой сформованных в виде трилистника носителей раствором, содержащим нитрат кобальта и парамолибдат аммония, с последующей сушкой и прокаливанием. Катализаторы и носители изучали методами ПЭМ и азотной адсорбцией. Тестирование катализаторов проводили в гидроочистке модельной смеси, содержащей октен-1 – 20%, толуол – 40%, гептан – 40%, тиофен – 250 ppm. Для сравнения использовали Co-Mo катализатор, нанесенный на γ -Al₂O₃.

По данным азотной адсорбции нанесение активных металлов не приводит к существенным изменениям текстурных характеристик исходных носителей. Для всех катализаторов на основе алюмосиликатных носителей характерно широкое распределение пор по размерам. Сравнение распределения пор по размерам катализаторов и исходных носителей позволяет утверждать, что локализация активного компонента происходит во всем диапазоне наличия пор. На основании данных ПЭМ установлено, что увеличение соотношения Si/Al практически не влияет на морфологию активного компонента (длину слоя и количество слоев в пакете), но приводит к уменьшению количества видимых слоев, а именно к увеличению доли параллельно ориентированных слоев активного компонента по отношению к носителю.

При тестировании катализаторов установлено, что увеличение содержания кремния в исходном алюмосиликате, также как и увеличение количества связующего, приводит к увеличению степени гидрообессеривания тиофена. При этом катализаторы с соотношением $Si/(Si+Al) \geq 0,2$ уступают по активности в гидрогенолизе тиофена традиционному катализатору, тогда как катализатор с соотношением $Si/(Si+Al) = 0,1$ в исходном алюмосиликате в два раза превосходит по активности в гидрообессеривании тиофена традиционный катализатор. Таким образом, носители на основе алюмосиликатов при соотношении $Si/Al \leq 0,2$ вносят положительный вклад в активность Co-Mo катализаторов гидроочистки в гидрогенолизе тиофена.

Литература

- [1] H. Topsøe, B.S. Clausen, *Cat. Rev. - Sci. Eng.* 1984, 26, 395.
- [2] R. Candia, O. Sorensen, J. Villadsen, N.-Y. Topsøe, B.S. Clausen, H. Topsøe, *Bull. Soc. Chim. Belg.* 1984, 93, 763.

КАТАЛИТИЧЕСКАЯ ИЗОМЕРИЗАЦИЯ УГЛЕВОДОРОДОВ C_4^+

**Боруцкий П.Н., Козлова Е.Г., Меерович Е.А.,
Подклетнова Н.М., Сорокин И.И.**

ООО «НПФ «ОЛКАТ», Санкт-Петербург, 198099, ул. Калинина, 13,
borutskiypr@mail.ru

Процессы изомеризации углеводородов имеют важное промышленное значение. Реакции изомеризации различных углеводородов протекают в присутствии катализаторов, обладающих различными кислотными свойствами, а стабильная работа гетерогенных каталитических систем обеспечивается введением металлических компонентов, обычно, платины. Свойства кислотных активных центров на поверхности катализаторов могут исследоваться различными методами, каждый из которых имеет свои ограничения. Дополнительная информация о кислотных свойствах поверхности катализаторов изомеризации может быть получена с помощью тестовых реакций конверсии углеводородов, например, *n*-бутана.

Результаты испытаний синтезированных в ООО «НПФ «ОЛКАТ» платинированных катализаторов на основе оксида алюминия и кислотных компонентов различных типов в конверсии *n*-бутана при атмосферном давлении приведены на рисунке 1.

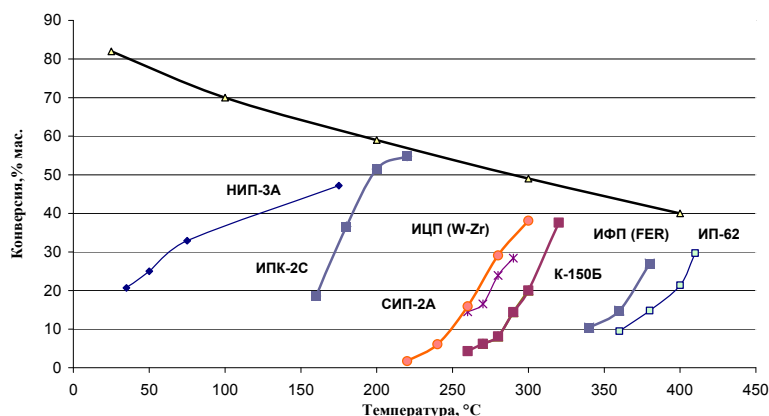


Рис. 1. Зависимость конверсии *n*-бутана от температуры на алюмоплатиновых катализаторах различных типов

При проведении испытаний при атмосферном давлении, подаче *n*-бутана с объемной скоростью сырья $1,0 \text{ ч}^{-1}$ при мольном отношении $\text{Mn}_2 : \text{MC}_4 = 1 : 1$, как правило, начальный уровень конверсии *n*-бутана для хлорированного эта-оксида алюминия и цеолитсодержащих образцов был выше, чем для катализаторов на их основе, содержащих платину. В зависимости от

УД-I-10

температуры, соответствующей приближению конверсии к равновесному содержанию изобутана в бутанах, катализаторы, содержащие платину, находились по активности в следующем ряду: $\text{Pt} - \text{Al}_2\text{O}_3\text{-F} < \text{Pt} - \text{H-FER} - \text{Al}_2\text{O}_3 \ll \text{Pt} - \text{H-MOR} - \text{Al}_2\text{O}_3 < \text{Pt} - \text{ZrO}_2\text{-WO}_3 - \text{Al}_2\text{O}_3 \ll \text{Pt} - \text{ZrO}_2\text{-SO}_4 < \text{Pt} - \eta\text{-Al}_2\text{O}_3 - \text{Cl}$.

Катализатор на основе H-феррьерита обладал также высокой активностью в реакции изомеризации бутиленов в изобутилен в присутствии водяного пара, обеспечивая конверсию *n*-бутиленов 35 % с селективностью 88 % при температуре на 60-70 °С ниже, чем импортный промышленный катализатор.

Конверсия *n*-бутана при атмосферном давлении на кислотных носителях и платинированных катализаторах, в основном, коррелируется с результатами испытаний различных типов катализаторов при повышенных давлениях в процессах изомеризации *n*-бутана, *n*-пентана, пентан-гексановых фракции и *n*-гексадекана. В частности, под давлением водорода катализатор на основе сульфатированного оксида алюминия (ИПК-2С) обеспечивал высокую конверсию *n*-бутана, *n*-пентана и пентан-гексановых фракций. Морденитсодержащий катализатор К-150Б обладал относительно высокой активностью как в конверсии *n*-бутана, так и в гидроизомеризации бензолсодержащих фракций н.к.-85 °С с повышением октанового числа. Повышенная активность лабораторного образца катализатора на основе вольфрамированного оксида алюминия в конверсии *n*-бутана по сравнению с цеолитсодержащими катализаторами нашла подтверждение и в конверсии *n*-гексадекана.

В докладе приведены результаты испытаний катализаторов ООО «НПФ «ОЛКАТ» на основе платинированных экструдатов смесей оксидов алюминия с добавками хлор-ионов (НИП-3А), сульфатированного оксида циркония (ИПК-2С), кислотных форм цеолитов: морденита (СИП-2А, К-150Б) и феррьерита, а также вольфрамированного оксида циркония, в изомеризации различного углеводородного сырья под давлением водорода.

Литература

- [1] Боруцкий П.Н. Каталитические процессы получения углеводородов разветвленного строения. Изомерия и катализ синтеза углеводородов разветвленного строения. СПб., Изд. НПО «Профессионал», 2010, 728 с.
- [2] Боруцкий П.Н., Козлова Е.Г., Подклетнова Н.М., Митюшкина Е.С. Исследование платинированных сульфатциркониевых катализаторов изомеризации алканов. С. 73-85. Сб. научн. тр. – «Катализ: вчера, сегодня, завтра». СПб., СПбГИ (ТУ), 2009, 317 с.

УСТНЫЕ ДОКЛАДЫ
СЕКЦИЯ II.
КАТАЛИЗАТОРЫ И ГИДРОПРОЦЕССЫ
ПЕРЕРАБОТКИ СРЕДНИХ ДИСТИЛЛЯТОВ

ОКИСЛИТЕЛЬНОЕ ОБЕССЕРИВАНИЕ ДИЗЕЛЬНЫХ ФРАКЦИЙ В ДВУХФАЗНЫХ СИСТЕМАХ

Анисимов А.В., Рахманов Э.В., Акопян А.В.

*Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова,
химический факультет, Москва, Ленинские Горы, д. 1, стр. 3
E-mail: sulfur45@mail.ru*

Ужесточение требований к содержанию серы в моторных топливах стимулирует поиск путей очистки углеводородного сырья от соединений серы и совершенствование существующих технологических процессов обессеривания. В настоящей работе исследована каталитическая активность пероксокомплексов переходных металлов W, Mo, V, Nb с различными типами лигандов – краун-эфиров и их азааналогов, оснований Шиффа – в реакциях окисления сульфидов и окислительного обессеривания пероксидом водорода дизельного топлива. Для изучения обессеривания использовались прямогонные дизельные фракции из различных источников с пределом выкипания 180-360 °С, содержание серы составляло 0,81 % масс. (Московский НПЗ) и 0,61 % масс. (Орский НПЗ «Орскнефтеоргсинтез»). При использовании дибензо-18-краун-6 и его азааналогов с различным числом атомов азота и кислорода в макроцикле с добавлением $NbCl_5$, содержание общей серы в топливе уменьшалось в 2 и более раз. Исследовано влияние температуры, природы металла и строения краун-эфира, а также кислотности сорбента на снижение содержания серы в топливе. Проведено сравнение способов отделения окисленных сернистых соединений от дизельного топлива – адсорбционной хроматографии и экстракции полярными растворителями – на эффективность обессеривания. Для пероксидного окислительного обессеривания использовались также ионные жидкости в сочетании с пероксокомплексами металлов. Минимальное содержание серы в очищенной дизельной фракции составляло не более 0,16 %, что вполне удовлетворяет современным требованиям к дизельному топливу в России.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского Фонда Фундаментальных исследований, грант № 12-03-00260.

СОПОСТАВЛЕНИЕ СВОЙСТВ МАССИВНОГО СУЛЬФИДНОГО Ni-Mo И НАНЕСЕННОГО Pt-Pd/Al₂O₃ КАТАЛИЗАТОРОВ В ГЛУБОКОМ ГИДРООБЕССЕРИВАНИИ ДИЗЕЛЬНЫХ ФРАКЦИЙ

Яшник С.А., Стадниченко А.И., Уржунцев Г.А., Ищенко А.В., Исмагилов З.Р.

*Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, Новосибирск, Россия,
yashnik@catalysis.ru*

Принятие в США и странах Европы стандартов по содержанию серы в дизельном топливе: EPA's Tier II и ЕВРО-5, требующих снижения содержания серы до уровня 15 ppm (2006) и 10 ppm (2010), соответственно, инициировало интерес к разработке новых катализаторов, обеспечивающих производство топлив с ультра-низким содержанием серы. Россия поэтапно вводит нормативы по улучшению качества моторных топлив.

Среди современных исследований в области катализаторов глубокой гидроочистки моторных топлив можно выделить два направления: массивные катализаторы на основе сульфидов NiMo(W) (типа Nebula [1]) и нанесенные катализаторы с благородными металлами. Однако, высокое потребление водорода и высокая себестоимость, характерные массивным сульфидным катализаторам, и дезактивация Pt/Pd-катализаторов сераорганическими соединениями и сероводородом [2,3] сдерживают их применение в процессах гидроочистки.

Воспользовавшись концепцией Сонга [2] о сероустойчивости Pt-катализаторов гидроочистки, мы приготовили Pt-цеолит-содержащие катализаторы, имеющие бимодальную пористую структуру, протонную кислотность и наночастицы Pt в каналах цеолита H-ZSM-5 недоступные для дезактивации сераорганическими соединениями [4]. Предметом данного сообщения является изучение свойств PtPd-цеолит-содержащего катализатора в глубокой гидроочистке топлив с содержанием серы 350-2000 ppm, и сопоставление его характеристик со свойствами катализатора на основе массивного сульфида NiMo(W).

PtPd-катализаторы на основе Al₂O₃, модифицированного цеолитом и/или монтмориллонитом, показали высокую эффективность в глубоком гидрообессеривании прямогонных и гидроочищенных дизельных фракций с содержанием серы около 1000 и 360 ppm, соответственно. Изучение

корреляций каталитических характеристик от состава носителя, способа введения активного компонента и его состава позволило снизить содержание благородных металлов до 0.5 мас. % и увеличить сероустойчивость катализатора без снижения эффективности катализатора в глубоком гидрообессеривании дизельных фракций.

Показано, что аналогично Pt-катализатору [4], Pt(Pd)-цеолит-содержащий катализатор содержит два типа каталитически активных центров. Частицы Pt(Pd)-сплава и Pt⁰(Pd⁰) размером 1-5 нм равномерно диспергированные на поверхности Al₂O₃, монтмориллонита и цеолита и характеризующиеся ν_{CO} в области 2050-2090 см⁻¹ ИК-спектров и энергиями связи $E_{Pt4f7/2} = 71.7$ eV, $E_{Pd3d5/2} = 335.9$ eV в РФЭС являются центрами I-го типа. Модифицирование алюмооксидного носителя монтмориллонитом способствует увеличению дисперсности частиц Pt(Pd) на поверхности и стабилизации окисленных состояний PtO_{2-x}Cl_y и PdO. Частицы II-го типа являются электронодефицитными Pt^{+δ}(Pd^{+δ}), локализованы в каналах цеолита рядом с протонными центрами и имеют размер 1-2 нм. Они характеризуются ν_{CO} при 2090-2110 см⁻¹ в ИК спектрах.

Активность Pt(Pd)-цеолит-содержащего катализатора оптимального состава и катализатора на основе массивного сульфида Ni(MoW) сопоставимы при содержании серы до 1000 ppm, но Ni(MoW)-катализатор предпочтителен при высоком содержании серы (1 мас. % и выше). Массивный катализатор обеспечивает снижение серы в прямогонном дизельном топливе с 1.0 % до 32 ppm при 340 °C, 3.5 МПа, LHSV = 2 ч⁻¹ и H₂/топливо = 300.

Работа выполнена при финансовой поддержке Президиума РАН (проект № 24-35, 2012-2014) и гранта ВР (2013).

Литература

- [1] F.L. Plantenga, R. Cerfontain, S. Eijsbouts, et.al. *Stud. Surf. Sci. Catal.* 2002, **145**, 407.
- [2] C. Song, *CHEMTECH* 1999, **29**(3), 26.
- [3] R.M. Navarro, B. Pawelec, R. Mariscal, J.L.G. Fierro, *J. Catal.* 2000, **189**, 184.
- [4] Z.R. Ismagilov, S.A. Yashnik, A.N. Startzev, A.I. Boronin, A.I. Stadnichenko, V.V. Kriventsov, S. Kasztelan, M. Makkee, J.A. Moulijn, *Catal. Today*, 2009, **144**, 235.

ПРОБЛЕМЫ СИНТЕЗА Ni, Mo, W – КАТАЛИЗАТОРОВ МЯГКОГО ГИДРИРОВАНИЯ ПОЛИАРОМАТИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

Насуллаев Х.А., Юнусов М.П., Джалалова Ш.Б.

Узбекский научно-исследовательский химико-фармацевтический институт им. А.С. Султанова, Республика Узбекистан, Ташкент
E-mail: xnasullaev@mail.ru

Рассмотрены технологические, экологические и экономические аспекты синтеза и эксплуатации Ni, Mo, W – катализаторов, способных при умеренных давлениях водорода существенно уменьшать содержание полиароматических углеводородов в керосинах и маслах. Особое внимание уделено способам введения TiO₂ в состав алюмокаолинборатных носителей, так как основной проблемой модифицирования диоксидом титана является резкое снижение удельной поверхности и потеря прочности.

Исследовано влияние титан содержащих отходов (алюмооксидного адсорбента, отработанного в процессе очистки раствора полиэтилена от дезактивированных катализаторов полимеризации, и алюмотитанового носителя катализатора обезвреживания газовых выбросов «Химэкс-203») на прочность, распределение пор и поверхностные свойства алюмокаолинборатных носителей и катализаторов на их основе. Полученные результаты сопоставлены с физико-химическими и каталитическими характеристиками образцов, приготовленных методом молекулярного наслаивания TiO₂ и смешением компонентов носителя с гидратированным диоксидом титана. Показано, что при всех изученных способах модифицирования диоксидом титана, в той или иной степени, наблюдается блокирование наиболее мелких пор с размерами менее 6 нм. С одной стороны, это явление усложняет процесс нанесения высоких концентраций активных металлов, а с другой сокращает долю бесполезных для целевого процесса активных структур. Подобные поры, из-за стерических затруднений, недоступны для молекул конденсированных ароматических соединений и, следовательно, ионы переходных металлов, нанесенные на внутреннюю поверхность порового пространства, не принимают участие в гидрировании полиароматических углеводородов.

Весьма важной проблемой, ограничивающей приготовление вольфрам содержащих катализаторов методом пропитки экструдатов носителя, является

плохая растворимость большинства вольфраматов аммония в воде, водных растворах азотной и фосфорной кислот, а также аммиака. Двукратной и трехкратной пропиткой (производимых в России), и одного из соединений $(\text{NH}_4)_6\text{W}_7\text{O}_{24}\cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $(\text{NH}_4)_6\cdot\text{Mo}_7\text{O}_{24}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ и WO_3 , а также $(\text{NH}_4)_4\text{W}_5\text{O}_{17}\cdot 2,5\text{H}_2\text{O}$, $5(\text{NH}_4)_2\cdot 12\text{WO}_3\cdot 11\text{H}_2\text{O}$ и $\text{H}_7[\text{P}(\text{W}_2\text{O}_7)_6]\cdot x\text{H}_2\text{O}$, стабилизированных фосфорной кислотой синтезирована серия катализаторов на различных носителях. Параллельно синтезированы образцы двукратной пропиткой комплексным раствором на основе парамолибдата аммония и нитрата никеля, с последующей пропиткой комплексным раствором нитрата никеля и паравольфрамата аммония. После каждой промежуточной пропитки все образцы подвергались термообработке при $300\text{ }^\circ\text{C}$, заключительная прокалка проведена при $550\text{ }^\circ\text{C}$.

Сочетанием фотоколориметрического и электронно-зондового методов анализа определено количество нанесенных гидрирующих элементов и оценена равномерность их распределения по срезам гранулы. По электронным спектрам диффузного отражения катализаторов установлено, что диоксид титана замедляет миграцию ионов Ni^{2+} в объеме, поэтому неактивные фазы типа NiAl_2O_4 и NiTiO_3 не формируются при температуре синтеза катализаторов на модифицированных носителях. Сдвиг максимумов поглощения водорода в низкотемпературную область на кривых термопрограммированного восстановления синтезированных катализаторов деароматизации на титансодержащих носителях, по сравнению с не модифицированными образцами, свидетельствует об увеличении дисперсности молибдатных и вольфраматных структур. Доказано увеличение количества частиц Ni-Mo и Ni-W структур с размерами менее 3 нм при модифицировании носителей TiO_2 .

Найдено, что наиболее высокой активностью в гидрировании модельных соединений – антрацена и нафталина при давлении водорода 3 МПа обладают Ni-Mo и смешанные Ni-Mo-W катализаторы на носителе, модифицированном диоксидом титана. Никельвольфрамовые катализаторы на основе $(\text{NH}_4)_4\text{W}_5\text{O}_{17}\cdot 2,5\text{H}_2\text{O}$ проявляют максимальную активность в гидрировании антрацена при давлении 5 МПа. Аналогичные результаты получены на реальном керосине и остаточной фракции масла.

КОМПЛЕКС РЕГЕНЕРАЦИИ КАТАЛИЗАТОРОВ «ВНЕ РЕАКТОРА» В ООО «НОВОКУЙБЫШЕВСКИЙ ЗАВОД КАТАЛИЗАТОРОВ»

Левин О.В., Шабанов П.Г.

ООО «Новокуйбышевский завод катализаторов» (ОАО «НК «Роснефть»)
Новокуйбышевск, 446207, SEKR-NZK@nk.rosneft.ru

Проблема регенерации и восстановления активности отработанных гетерогенных катализаторов гидрогенизационных процессов нефтехимической и нефтеперерабатывающей промышленности в наши дни приобретает все большее значение. Применяемые ранее на НПЗ способы регенерации катализаторов гидропроцессов внутри реакторов не позволяют полностью восстановить потерянную активность катализатора, ввиду неравномерного температурного распределения по слою катализатора, и, как следствие, образование локальных зон перегрева и спекание катализатора. Такой подход обеспечивает восстановление не более, чем 80 % первоначальной активности катализатора, таким образом, даже одна регенерация не позволит получить катализатор с активностью, достаточной для получения моторного топлива экологического класса 4 и 5. Кроме того, регенерация в реакторах, содержащих более 50-70 тонн катализатора, нецелесообразна, поскольку этот процесс может длиться более отводимого на плановый ремонт времени – более одного месяца.

Мировая практика показывает, что наиболее эффективно можно проводить регенерацию катализаторов гидропроцессов «вне реактора» (Eurecat Group, Франция; Tricat Group, США; и т.д.), применяя для этого различные технологии. Такой



Рис. 1. Комплекс регенерации катализаторов «вне реактора» (проект)

подход позволяет обеспечить лучшие условия регенерации и решить такие задачи, как: регенерировать катализатор при различных режимах (в зависимости от степени закоксованности, содержания углеводородов, соединений серы и т.д.), эффективно утилизировать кислые газы регенерации,

осуществлять дальнейшую пропитку катализатора с целью восстановления активности катализатора до 95%.

В настоящее время ООО «Новокуйбышевский завод катализаторов» (дочернее общество ОАО «НК «Роснефть») реализует проект строительства «Комплекса регенерации катализаторов «вне реактора» по лицензии компании «Pogocel». Финансирование проекта осуществляет ОАО «НК «Роснефть». Проектная мощность комплекса 4000 т/год (прогнозируемая потребность НПЗ России в регенерации катализаторов к 2015 году составит 6000 т/год). Ввод объекта в эксплуатацию – первый квартал 2016 года. Компания-лицензиар технологии – «Pogocel International», LLC.

РАЗВИТИЕ ПРИНЦИПОВ МОЛЕКУЛЯРНОГО ДИЗАЙНА КАТАЛИЗАТОРОВ ГИДРООЧИСТКИ

Никульшин П.А.

*Самарский государственный технический университет, Самара,
ул. Молодогвардейская, 244, e-mail: p.a.nikulshin@gmail.com*

Ужесточение экологических требований к товарным нефтепродуктам, а также необходимость расширения сырьевой базы для их производства стимулируют разработку новых высокоэффективных катализаторов гидроочистки. В докладе представлены результаты исследований и разработок новых катализаторов гидроочистки для гидропереработки различного углеводородного сырья:

- глубокой гидроочистки дизельных фракций,
- селективной гидроочистки бензина каталитического крекинга (БКК),
- совместной гидроочистки нефтяного и растительного сырья.

Развиваемые принципы молекулярного дизайна катализаторов гидроочистки основываются на следующих подходах:

- Исследование синергетических и размерных эффектов в катализе сульфидами переходных металлов при использовании гетерополисоединений различного состава и строения, зауглероженных носителей и органических комплексонов.
- Изучение генезиса катализаторов гидроочистки, приготовленных на основе гетерополисоединений и комплексонов, а также влияния способов сульфидирования на состав и строение активной фазы, и каталитические свойства.
- Изучение способов регулирования полифункциональными свойствами сульфидов переходных металлов.

ОРГАНИЗАЦИЯ ГИДРООБЛАГОРАЖИВАНИЯ ГАЗОЙЛЯ ВАКУУМНОГО НА УСТАНОВКЕ Л-24/6 ОАО «АНХК»

Алиев Р.Р.¹, Елшин Н.А.², Кузора И.Е.²

¹ОАО «Всероссийский научно-исследовательский институт
по переработке нефти», 111116, Москва, Россия
E-mail: arr11@mail.ru

²ОАО «Ангарская нефтехимическая компания», Ангарск

На установке Л-24/6 ОАО «АНХК» после реконструкции с 2007 г. осуществляется выпуск дизельного топлива, отвечающего требованиям Евро-3 и Евро-4. Катализатор АГКД-400 эксплуатируются 6 лет без регенерации при температуре 320-335 °С и давлении 4,2 МПа [1].

В связи со строительством новой установки гидроочистки установка Л-24/6 высвобождается. С целью изучения возможности перевода установки Л-24/6 ОАО «АНХК» на переработку газойля вакуумного проведены исследования, включающие следующие мероприятия:

- подбор технологической схемы реакторов с использованием квенча;
- выбор катализаторов для получения гидрогенизата с серой менее 0,1 %;
- подбор защитного слоя с целью предохранения верхних слоев катализатора от вредных примесей и окалины.

Проведенные пилотные испытания показали, что использование системы из двух катализаторов (типа АНМ и АКМ) обеспечивает снижение в гидрогенизате серы до 0,1 %, уменьшает содержание азота, кокса и металлов на 60-70 % отн.

Применение такого газойля обеспечит увеличение выхода бензина на 1,5-3,5 % отн. При этом имеет место значительное снижение выбросов в атмосферу соединения серы, углерода и азота. Таким образом, установка Л-24/6 ОАО «АНХК» может быть после небольшого объема строительномонтажных работ переведена на гидрооблагораживание газойля вакуумного.

Литература

- [1] Алиев Р.Р., Елшин Н.А. Стратегия совершенствования процесса гидроочистки нефтяных фракций. М., Нефтепереработка и нефтехимия, 2013, №4. с.8-10.

РЕГЕНЕРАЦИЯ СОВРЕМЕННЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ ГЛУБОКОЙ ГИДРООЧИСТКИ СРЕДНИХ ДИСТИЛЛЯТОВ

Будуква С.В., Климов О.В., Дик П.П., Леонова К.А.,
Перейма В.Ю., Уваркина Д.Д., Носков А.С.

*Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, Новосибирск, 630090,
zsm@catalysis.ru*

Современные экологические нормы и требования обязывают нефтеперерабатывающие компании производить моторные топлива по стандартам Евро-4 (50 ppm серы) и Евро-5 (10 ppm серы). Производство таких сверхмалосернистых топлив возможно только при использовании современных катализаторов гидроочистки последнего поколения, основным признаком которых является наличие в их составе нанесённых металлов преимущественно в форме наиболее активного компонента реакций гидроочистки – Co-Mo-S фазы типа II [1].

Окислительная регенерация таких катализаторов гидроочистки позволяет восстановить их активность примерно на 90 %. Ранее, при получении дизельных топлив, например по стандарту Евро-2 (500 ppm серы), такого восстановления активности было достаточно для повторного использования катализаторов. В настоящее время при получении дизельных топлив по стандартам Евро-4 и Евро-5 степень обессеривания сырья составляет не менее 99,5 %. Соответственно, восстановление активности катализаторов только на 90 % приводит к необходимости увеличения стартовой температуры гидрообессеривания на регенерированных катализаторах как минимум на 10-20 °С по сравнению со свежими [2]. Это приводит как к неоправданным энергетическим затратам, так и снижению выхода целевого продукта и сокращению межрегенерационного пробега катализатора.

Поэтому ряд зарубежных производителей катализаторов разработал патентованные технологии восстановления активности, основанные на активирующей обработке катализаторов после окислительной регенерации. Например, это технологии REACT™ компании Albemarle [3], технология ReFRESH™ компании Haldor-Topsoe [4], технология PHOENIX™ компании Advanced Refining Technologies LLC [5]. Данные технологии позволяют восстановить активность катализаторов более чем на 95 % от активности

свежего катализатора, что позволяет повторно их использовать для получения дизельного топлива с ультранизким содержанием серы.

В России, в настоящее время применяется только окислительная регенерация, и отсутствуют технологии, позволяющие полностью восстанавливать активность катализаторов последних поколений.

В настоящей работе предложен метод регенерации Co-Mo и Ni-Mo катализаторов. Метод регенерации основан на сочетании внереакторной окислительной регенерации и последующей активации катализаторов органическими комплексообразователями. Активность катализаторов определяли в гидроочистке прямогонного дизельного топлива. Восстановление активности катализаторов (активацию) после окислительной регенерации проводили пропитыванием водным раствором комплексообразующих реагентов, при постоянном перемешивании. Раствор для активации катализаторов готовили путём последовательного растворения в дистиллированной воде навески комплексообразующих реагентов.

Для исследований использовался лабораторный образец катализатора ИК-ГО-1, способ приготовления которого основан на использовании биметаллического Co-Mo соединения. Проведено сопоставление каталитических свойств сульфидированных образцов после различных вариантов активации в гидроочистке реального дизельного топлива. Активность образцов после активации хелатными лигандами в гидроочистке составляет 95% от активности свежего катализатора.

Литература

- [1] Eijsbouts S., Appl. Catal., A: Gen. 1997, **158**, 53.
- [2] Marafi M., Stanislaus A., Furimsky E. Handbook of spent hydroprocessing catalyst. – Elsevier BV, 2010. – P. 362.
- [3] Официальный сайт «Albemarle», <http://www.albemarle.com>.
- [4] Официальный сайт «HaldorTopsoe», <http://www.topsoe.com>.
- [5] Официальный сайт «Advanced Refining Technologies LLC», <https://www.e-catalysts.com>.

ГИДРОИЗОМЕРИЗАЦИЯ ВЫСШИХ Н-АЛКАНОВ И ДИЗЕЛЬНЫХ ФРАКЦИЙ НА БИФУНКЦИОНАЛЬНЫХ КАТАЛИЗАТОРАХ, СОДЕРЖАЩИХ МЕЗОПОРИСТЫЕ АЛЮМОСИЛИКАТЫ

Остроумова В.А.¹, Баранова С.В.¹, Максимов А.Л.^{1,2},
Лысенко С.В.¹, Широкопояс С.И.¹, Караханов Э.А.¹

¹Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова,
химический факультет, Москва, Ленинские горы, дом 1, строение 3, ГСП-1,
E-mail: kar@petrol.chem.msu.ru

²Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН,
Москва, Россия

Получение высококачественных низкозастывающих дизельных топлив и масел является одной из важных задач отечественной нефтепереработки. Для ее решения используются различные гидрогенизационные процессы, среди которых особое место занимает гидроизодепарафинизация. В ее основе лежит гидроизомеризация высших нормальных алканов, входящих в состав углеводородных фракций, в углеводороды с разветвленной структурой, обладающие более низкими температурами застывания.

В работе впервые изучена гидроизомеризация *n*-додекана и *n*-гексадекана в проточной системе в интервале температур 280-360 °С на бифункциональных платиносодержащих катализаторах (0,5 масс.% Pt), кислотными компонентами которых являются мезопористые алюмосиликаты типа Al-HMS, Al-SBA-15 и Al-TUD с различным содержанием алюминия. Установлено, что максимальный выход целевых продуктов – *изо*-C₁₂H₂₆ достигается при 320-330 °С, *изо*-C₁₆H₃₄ – при 300-315 °С при давлении H₂ 30 атм. и массовой скорости подачи сырья от 1,3 до 2 ч⁻¹.

В гидроизомеризации *n*-C₁₂H₂₆ и *n*-C₁₆H₃₄ на катализаторах Pt/Al-HMS/ γ -Al₂O₃ наибольшей селективностью обладают образцы на основе алюмосиликатов, в которых соотношение Si/Al (ат.) составляет 10 и 20. Так, для катализатора на основе Al-HMS(10) конверсия *n*-додекана при 315 °С достигает 46 масс. % при селективности по *изо*-C₁₂H₂₆ 91 %. Для катализатора на основе Al-HMS(20) конверсия *n*-гексадекана при 310 °С составляет 45 масс. % при селективности по *изо*-C₁₆H₃₄ 98 %.

Показано, что среди катализаторов Pt/Al-SBA-15/ γ -Al₂O₃ наибольшей селективностью в гидроизомеризации *n*-C₁₂H₂₆ обладает образец на основе

Al-SBA-15, в котором соотношение Si/Al (ат.) составляет 20. В его присутствии конверсия достигает 52 масс.% при селективности 93% (320 °C, WHSV= 1,3 ч⁻¹, 30 атм. H₂).

Предложены методики получения мезопористых алюмосиликатов Al-HMS, Al-SBA-15 и Al-TUD, обеспечивающие максимальную эффективность катализаторов на их основе в гидроизомеризации высших *n*-алканов. Синтез материалов, обладающих $D_{\text{пор}}$ от 33 до 263 Å и $S_{\text{уд.}}$ до 1030 м²/г, осуществлен с использованием в качестве темплатов гексадециламина, плуроника P₁₂₃ и триэтаноламина, соответственно. Материалы охарактеризованы методами ПЭМ, атомно-абсорбционного анализа, малоуглового рентгеновского рассеяния, ЯМР ²⁷Al, ТПД аммиака.

Показано, что варьирование физико-химических свойств мезопористых алюмосиликатов на стадии синтеза позволяет получать на их основе бифункциональные катализаторы, в которых оптимальным образом сочетаются гидрирующие/дегидрирующие и кислотные свойства.

Разработан катализатор гидроизодепарафинизации дизельных фракций состава Pt/Al-HMS(10)/γ-Al₂O₃, содержащий 0,5 масс. % платины и 35 масс. % мезопористого алюмосиликата Al-HMS с соотношением Si/Al(ат.) 10. Применение катализатора позволяет получать компоненты дизельных топлив, которые по своим низкотемпературным характеристикам отвечают требованиям, предъявляемым к топливам для холодного и арктического климатов.

МАТЕМАТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССА ГЛУБОКОЙ ГИДРООЧИСТКИ ДИЗЕЛЬНЫХ ФРАКЦИЙ

Александров П.В., Кашкин В.Н., Бухтиярова Г.А., Носков А.С.

*Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, Новосибирск,
aleksandrov@catalysis.ru*

Математическое моделирование процесса гидроочистки дизельных фракций является полезным инструментом для оценки остаточного содержания серы в продуктах в зависимости от условий эксплуатации катализатора и состава сырья; а также для определения технологических режимов получения дизельного топлива заданного качества. Модели, использующие для описания процесса гидроочистки эмпирические уравнения, могут быть использованы только в узком диапазоне составов дизельного топлива и не обеспечивают точный прогноз при использовании сырья другого происхождения.

В данной работе предложена модель для описания процесса гидроочистки дизельных фракций, учитывающая различную реакционную способность серосодержащих соединений. С этой целью, все серосодержащие соединения дизельной фракции были условно распределены между четырьмя группами на основе их структурных особенностей, влияющих на реакционную способность. Типичными представителями серосодержащих соединений таких групп являются: для первой группы меркаптаны и тиофен, для второй дибензотиофен (ДБТ), для третьей 4-метилдибензотиофен (4-МДБТ) и для четвертой 4,6-диметилдибензотиофен (4,6-ДМДБТ).

Основой для получения кинетических зависимостей (и параметров) превращения серосодержащих соединений послужили результаты исследования $\text{CoMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ катализатора ИК-ГО-1 [1] в процессе гидроочистки прямогонной дизельной фракции и ее смеси с газойлем коксования. Эксперименты проводились на пилотной установке при температуре 335-365 °С, давлении от 3.5 до 7.0 МПа, объемных скоростях от 1 до 4 ч⁻¹.

На рис. 1 приведены экспериментальные и расчетные зависимости концентраций всех групп серосодержащих соединений при гидроочистке высокосернистой (2.1 % S) дизельной фракции (ДФ) от объёмной скорости сырья при температуре 335 °С, общее содержание серы определялось как сумма концентраций индивидуальных групп. Полученная модель не только

хорошо описывает процесс гидроочистки ДФ и её смесей с газойлем коксования, но и обеспечивает надежное совпадение расчетных данных с экспериментальными при гидроочистке дизельной фракции качественно другого состава (ЗАО «РНПК») со значительно меньшим содержанием серы (0.96 % S). Несмотря на то, что фракция ЗАО «РНПК» значительно отличается от сырья, использованного для построения модели, как общим количеством серы и азота, так и их распределением между группами, результаты расчёта по остаточному содержанию серы совпадают удовлетворительно (табл. 1).

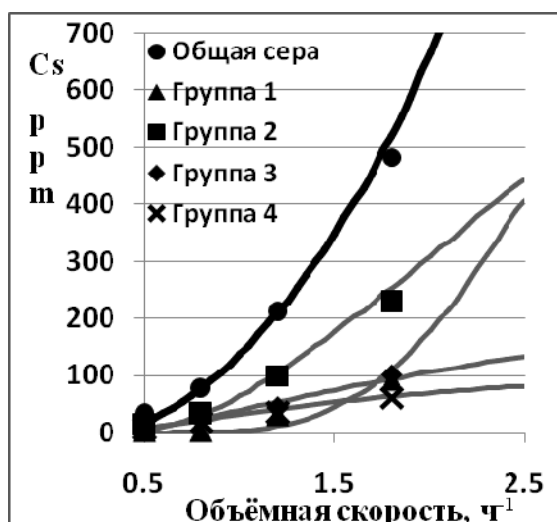


Рис. 1. Зависимость остаточной концентрации серосодержащих соединений от объемной скорости (символы – экспериментальные значения, линии – расчётные)

Скорость подачи, ч^{-1}	P, бар	T, °C	H ₂ /L (л/л)	C _{SЭ} , ppm	C _{СП} , ppm
2	35	340	300	69	63
1	35	340	400	9.5	1.3
1	35	344	400	4.1	0.5
1	50	335	400	5.9	3.6
1	50	330	400	12.5	11.3
1.5	50	342	400	8.2	7.2
1.5	50	336	400	26	25
1.5	70	336	400	6-28	24.5
1.5	70	342	400	4.8	6.8

Табл. 1. Сравнение экспериментальных ($C_{SЭ}$) и расчётных ($C_{СП}$) значений остаточного содержания серы при гидроочистке дизельной фракции (ЗАО «РНПК»)

Полученные результаты свидетельствуют, что предложенная модель не только позволяет прогнозировать остаточное содержание серы вплоть до сверхглубокого уровня гидроочистки (ниже 10 ppm), но и может быть использована для прогнозирования поведения катализатора при изменении состава сырья, подаваемого на гидроочистку. Для прогнозирования эффективности гидроочистки достаточными являются данные о концентрации в очищаемом топливе различных групп серосодержащих соединений. Это позволяет предложить разработанную модель для заводов, эксплуатирующих установки гидроочистки дизельной фракции.

Литература

- [1] O. Klimov, A. Pashigreva, M. Fedotov, D. Kochubey, Y. Chesalov, G. Bukhtiyarova, A. Noskov, Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, 2010, 322: p. 80-89.

ИЗМЕНЕНИЕ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ СРЕДНЕДИСТИЛЛЯТНЫХ И ОСТАТОЧНЫХ ФРАКЦИЙ ПРИ АКТИВАЦИИ НЕФТЯНОГО СЫРЬЯ

Харлампида Х.Э., Мирочкин Н.П., Хамидуллин Р.Ф.

*Национальный исследовательский технологический университет,
Казань, ул. К. Маркса, 68*

В последние 2-3 года со стороны нефтепереработчиков значительно возрос интерес к индексу Нельсона, и стало ясно, что традиционный коэффициент «глубина переработки», не несет ни какой информационной нагрузки и более правильно называть его – «индекс денег, потерянных в мазуте и гудроне». Увеличение глубины отбора светлых фракций с получением товарных нефтепродуктов – моторных, дизельных и реактивных топлив является важнейшей задачей среди решения существующих проблем в нефтепереработке.

Известные традиционные термические и каталитические процессы переработки фракций нефтяного сырья сложны в технологическом оформлении, что приводит к увеличению стоимости товарных нефтепродуктов. Поэтому нетрадиционный подход в осуществлении процессов первичной, вторичной и углубленной переработки нефти представляет особый научно-практический интерес, если они сопровождаются высокой селективностью получения целевых продуктов, уменьшением энергозатрат и снижением выхода тяжелых остаточных видов нефтяного сырья. Одним из методов увеличения отбора среднедистиллятных фракций от потенциального содержания их в нефтях или тяжелых остаточных нефтепродуктах с одновременным улучшением некоторых важных технических и эксплуатационных характеристик получаемых компонентов моторных топлив, является «активация» исходного сырья, например, на стадии первичной атмосферной перегонки. В качестве объектов исследований выбраны легкая, тяжелая нефти и мазут.

В НГДУ «Карабашнефть» ОАО «Татнефть» проведены стендовые испытания «Активатора» с целью выявления возможности увеличения глубины отбора светлых нефтяных фракций в промышленных условиях, а также для сопоставления и подтверждения результатов лабораторных исследований.

Анализ результатов фракционного состава светлых нефтепродуктов до и после «активации» легкой нефти показал, что выход бензиновой и дизельной

фракций из «активированного» сырья в результате последующей его атмосферной перегонки увеличился с 5,0 до 10,1 % об. и с 28,0 до 46,0 % об., соответственно, а общий отбор среднестиллятной фракции – на 23,1 % об. «Активирование» тяжелой нефти также показало увеличение выхода бензина и фракции дизельного топлива, который составил с 5,78 до 9,14 % об. и с 24,72 до 36,77 % об., соответственно. При этом в полученных нефтепродуктах снизилось общее содержание серы и увеличилось содержание непредельных углеводородов. Относительная плотность бензиновой фракции уменьшилась, октановое число – повысилось. Дизельная фракция приобрела более низкую температуру застывания, но температура вспышки при этом несколько повысилась.

Изменения качественных характеристик и количественных показателей связано с протеканием реакций, близких к процессу низкотемпературного крекинга, и расщепления наиболее термически неустойчивых углеводородов и гетероатомных соединений. Подтверждением этому явились исследования фракционного состава мазутов, полученных после «активации» исходного сырья и первичной атмосферной перегонки обеих нефтей. В результате в мазутах существенно снижается температура начала кипения и резко увеличивается содержание светлых нефтяных фракций. Термограммы исходного и «активированного» мазута позволили выявить чередование экзо- и эндоэффектов в широком диапазоне температурных областей, что указывает на многостадийность протекающих химических реакций, и свидетельствует о глубоких структурных превращениях практически всех классов и гомологических рядов углеводородов и гетероатомных – кислород-, азот- и серосодержащих органических соединений.

Установлено, что «активация» нефтяного сырья способствует увеличению выхода олефинов, изоалканов и ароматических углеводородов в газожидкостной смеси светлых нефтепродуктов за счет химического превращения алканов и циклоалканов и снижения их содержания по сравнению в бензиновой и дизельной фракциях, полученных из нефти, необработанной в «Активаторе». Следствием нахождения нефтяного сырья в активированном состоянии является увеличение выхода светлых фракций при атмосферной перегонке.

ВЫСОКОПОРИСТЫЙ ПРОНИЦАЕМЫЙ ЯЧЕИСТЫЙ МАТЕРИАЛ – ПЕРСПЕКТИВНЫЙ НОСИТЕЛЬ КАТАЛИЗАТОРА СЕЛЕКТИВНОГО ГИДРИРОВАНИЯ АЦЕТИЛЕНА

Назаров М.В., Ильясов И.Р., Ламберов А.А.

*ФГАОУВПО «Казанский (Приволжский) федеральный университет»,
420008, Казань, ул. Кремлёвская, 18, humic-acid@mail.ru*

Процесс каталитического гидрирования ацетиленовых углеводородов в составе этиленовых смесей предназначен для получения высокочистого этилена, который в дальнейшем используют в процессах полимеризации. Примеси ацетилена приводят к отравлению катализатора полимеризации и ухудшению характеристик полимеров [1], что обуславливает жёсткие требования по его концентрации в этиленовом сырье (≤ 3 ppm) [2]. Гидрирование ацетилена обычно осуществляют на нанесённых металлических катализаторах в адиабатических реакторах с неподвижным слоем катализатора. Палладиевые катализаторы, как правило, нанесены на Al_2O_3 в качестве носителя и являются наиболее селективными монометаллическими катализаторами [3, 4]. При температуре 60-70 °С концентрация ацетилена уменьшается с ~ 5000 до менее 3 ppm_v, с незначительным (1 %) гидрированием этилена в этан. Дополнительные проблемы, возникающие со всеми Pd катализаторами гидрирования ацетилена, заключаются (1) в образовании зеленого масла, другого нежелательного продукта, который загрязняет производство и конечный продукт; (2) в дезактивации из-за формирования кокса, в основном за счёт спилловера водорода на носитель катализатора; и (3) в потере селективности и активности за счёт спекания металла [5, 6].

Решением данных проблем является использование в качестве носителя катализатора селективного гидрирования ацетилена высокопористого проницаемого ячеистого материала (ВПЯМ).

В данной работе исследованы физико-химические и структурные особенности оксида алюминия, нанесенного на ВПЯМ. На основе данных сканирующей электронной микроскопии (СЭМ), рентгенофазового анализа (РФА) и низкотемпературной адсорбции азота установлено, что при одинаковой удельной поверхности традиционного оксида алюминия (130 м²/г) и оксида

(133 м²/г), нанесённого на ВПЯМ, снижается объём пор с 0,55 до 0,35 см³/г и распределение пор по диаметрам переходит из бимодального (10,2 и 15 нм) в мономодальное (5 нм), которое приводит к снижению диффузионных ограничений и облегчается доступ реагирующих молекул к активному компоненту катализатора. В свою очередь перпендикулярная ориентация оксида относительно поверхности ВПЯМ исключает миграцию кластеров палладия при высокотемпературных обработках во время регенерации катализатора. Методом инфракрасной спектроскопии адсорбированных молекул монооксида углерода (ИК СО) показано, что нанесение активного компонента из органических (*ацетата* и *ацетилацетоната*) солей палладия, не смотря на меньшую дисперсность (19,3 и 24,5 %), полученную при нанесении на ВПЯМ, по сравнению с нанесением Pd на традиционный оксид (30,6 и 39,5 %), приводит к более однородному распределению активного компонента на данном носителе, однако бóльшая дисперсность активного компонента достигается при нанесении палладия из *ацетилацетонатного* комплекса. На примере каталитической реакции селективного гидрирования ацетилена показано, что локализация палладия на поверхности оксида алюминия нанесенного на ВПЯМ определяет повышенную каталитическую активность катализаторов данного типа и их стабильность к олигомеризации. Отмечены также такие эксплуатационные преимущества, как высокая прочность, малые гидравлические сопротивления, улучшенный массо- и теплоперенос вследствие малой толщины оксидного слоя, возможность перехода от сложных в эксплуатации насыпных слоев к организованным (структурированным) слоям из кассетных каталитических элементов. Это определяет перспективность практического использования палладиевых катализаторов на основе высокопористого проницаемого ячеистого материала.

Литература

- [1] J.H. Kang, E.W. Shin, W.J. Kim, J.D. Park, S.H. Moon, *Catalysis Today* 2000, **63**, 183-188.
- [2] Y. Jin, A.K. Datye, E. Rightor, R. Gulotty, W. Waterman, M. Smith, M. Holbrook, J. Maj, J. Blackson, *Journal of Catalysis* 2001, **203**, 292-306.
- [3] C.M. Pradier, M. Mazina, Y. Berthier, J. Oudar, *Journal of Molecular Catalysis* 1994, **89**, 211-220.
- [4] J. Gislason, W. Xia, H. Sellers, *Journal of Physical Chemistry A* 2002, **106**, 767-774.
- [5] P. Praserthdam, S. Phatanasri, J. Meksikarin, *Catalysis Today* 2000, **63**, 209-213.
- [6] S. Kurukchi, T.H. Wines, *Hydrocarbon Asia* (January/February) 2007, 48-56.

УСТНЫЕ ДОКЛАДЫ
СЕКЦИЯ III.
КАТАЛИЗАТОРЫ И ГИДРОПРОЦЕССЫ МАСЕЛ И
ТЯЖЁЛЫХ НЕФТЯНЫХ ФРАКЦИЙ

ГИДРООЧИСТКА НЕФТЯНОГО СЫРЬЯ НА $\text{NiMo}_n\text{W}_{(12-n)}/\text{Al}_2\text{O}_3$ КАТАЛИЗАТОРАХ

Томина Н.Н., Солманов П.С., Максимов Н.М., Пимерзин А.А.

ФГБОУ ВПО Самарский государственный технический университет,
Самара, tominann@yandex.ru

Катализаторы $\text{Co}(\text{Ni})\text{Mo}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ широко применяются для гидроочистки различных нефтяных фракций и детально изучены. $\text{Co}(\text{Ni})\text{W}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ обладают высоким потенциалом в гидрировании ненасыщенных соединений и представляют интерес для гидроочистки тяжелых фракций, однако они почти не используются в гидроочистке, так как имеют меньшую активность в реакции гидродесульфуризации (ГДС).

В данной работе синтезированы и охарактеризованы катализаторы $\text{NiMo}_n\text{W}_{(12-n)}/\text{Al}_2\text{O}_3$ с разным мольным отношением $\text{Mo}/(\text{Mo}+\text{W})$, и исследована их активность в ГДС дибензтиофена и гидроочистке (ГО) смеси прямогонной дизельной фракции (ПДФр) и газойля каталитического крекинга (ЛГКК) 50 : 50 % об., и в гидроочистке вакуумного газойля (ВГ). Для синтеза $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ использовали гидроксид алюминия марки ТН-100 фирмы Sasol. Гидроксид алюминия был сформован в виде экструдатов, просушен и прокален при $t = 550^\circ\text{C}$ в течение двух часов. Полученный $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ имел $S_{\text{уд}} = 175 \text{ м}^2/\text{г}$, $V_{\text{пор}} = 0,901 \text{ см}^3/\text{г}$, $R_{\text{эф}} = 87 \text{ \AA}$. Экструдаты измельчали и отбирали фракцию 0,50-0,25 мм. Катализаторы готовили методом пропитки $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ совместным водным раствором фосфорномолибденовой и фосфорновольфрамовой кислот, лимонной кислоты и соли Ni. Были синтезированы промотированные Ni образцы, содержащие только Mo и только W, а также образцы с мольным отношением $n_{\text{Mo}}:n_{\text{W}}$ 5:1, 2:1, 1:1, 1:2, 1:5. Суммарное количество Mo и W во всех образцах постоянно ($n_{\text{Mo}}+n_{\text{W}} = 0,109 \text{ моль}/100\text{г}$ носителя). Соотношение $n_{\text{Ni}}:n_{(\text{Mo}+\text{W})} = 1:2$. Полученные образцы сушили при температурах 60, 80 и 110 °C по 2 ч. В готовых катализаторах контролировалось содержание Ni, Mo и W методом рентгенофлуоресцентного анализа на приборе Shimadzu EDX-800HS по предварительно построенным калибровочным зависимостям. Катализаторы пропитывали сульфидирующим агентом – диметилдисульфидом (содержание серы – 60 % масс.), помещали в реактор, нагревали в токе $\text{H}_2\text{S}+\text{H}_2$ в течение 2 ч до температуры 400 °C, и выдерживали при этой температуре 2 часа.

УД-III-1

Определение каталитической активности в реакции ГДС дибензтиофена (ДБТ) проводили на проточной установке под давлением водорода $3,00 \pm 0,04$ МПа, при объемном расходе модельной смеси $10,0 \pm 0,2$ см³/ч, расходе водорода – 80 см³/мин при температурах 240; 280 ± 1 °С. В реактор загружали катализатор в количестве $0,300 \pm 0,005$ г, размер частиц катализатора 0,50-0,25 мм. На рис. 1 приведены полученные результаты. Определение

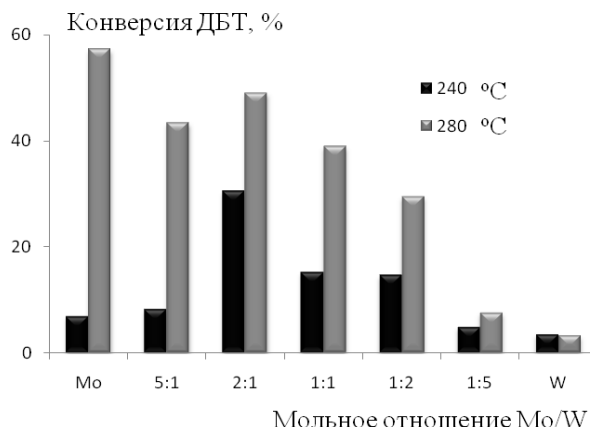


Рис. 1. Конверсия ДБТ в зависимости от мольного отношения Mo/W

каталитической активности в ГО смеси ПДФр с ЛГКК и ВГ проводилось на проточной установке под давлением водорода. Гидроочистка дизельных фракций проводилась при 4.0 МПа (± 0.1 МПа), температурах 320 и 340 °С (± 1 °С), ОСПС 2 ч⁻¹ (± 0.01 ч⁻¹), кратности ВСГ/сырье 600 нл/л (± 25 нл/л). Гидроочистка ВГ проводилась при 5.0 МПа (± 0.1 МПа), температурах 360 и 390 °С (± 1 °С), ОСПС 1 ч⁻¹ (± 0.01 ч⁻¹), кратности ВСГ/сырье 1000 нл/л (± 25 нл/л). Смесь ПДФр с ЛГКК содержала 1,15 % масс. серы, ароматических углеводородов – 5,07 % масс. ВГ имел пределы выкипания – 362-501 °С, содержание серы – 2,07 % масс., ароматических углеводородов – 9,61 % масс. Полученные результаты приведены на рис. 2. Показано, что образцы с мольным отношением $n_{Mo}:n_W$ имеют максимальную активность в гидроочистке ДФр и ВГ, в отличие от ГДС ДБТ, где максимальная конверсия наблюдается на NiMo/ γ -Al₂O₃.

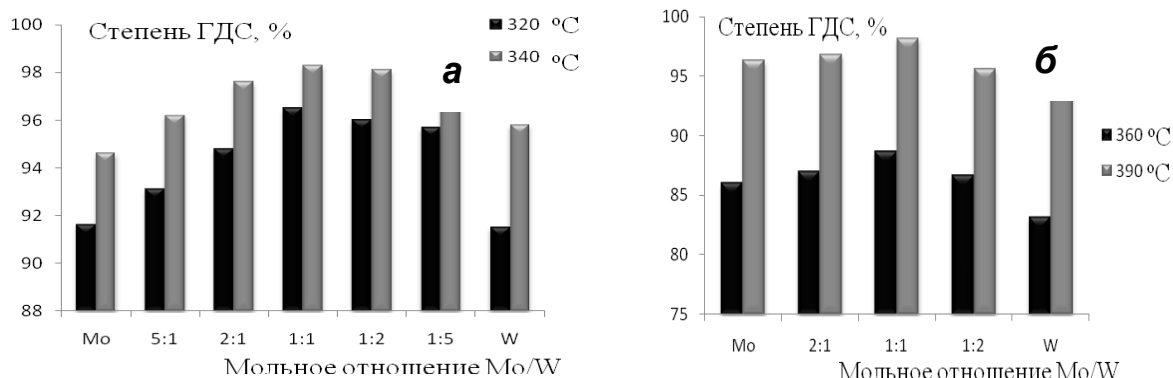


Рис. 2. Степень ГДС в процессе гидроочистки ПДФр+ЛГКК (а) и ВГ (б) в зависимости от мольного отношения Mo/W

Работа выполнена в рамках базовой части государственного задания Минобрнауки России (задание № 2014/199).

НИКЕЛЬ-МОЛИБДЕНОВЫЕ КАТАЛИЗАТОРЫ ГИДРОКРЕКИНГА ВГО НА ОСНОВЕ АМОΡФНЫХ АЛЮМОСИЛИКАТОВ

Дик П.П., Климов О.В., Носков А.С.

*Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, Новосибирск,
пр. Академика Лаврентьева, 5, dik@catalysis.ru*

Катализаторы гидрокрекинга вакуумного газойля (ВГО) содержат в качестве кислотного компонента либо цеолит, либо аморфный алюмосиликат (ААС). Цеолитсодержащие катализаторы имеют большую активность, но на них образуется больше нежелательных газообразных продуктов, чем на алюмосиликатных катализаторах. Соответственно, выход наиболее ценного продукта гидрокрекинга – дизельной фракции с ультранизким содержанием серы – выше на алюмосиликатных катализаторах [1]. Кроме того, производство ААС технологически проще, чем производство цеолитов.

В данной работе было изучено условий термообработки, грануляции, способа нанесения активных металлов на характеристики NiMo катализаторов гидрокрекинга. ААС с соотношением Si/Al=0,9, готовили из сульфата алюминия и силиката натрия, с последующими стадиями отмывки и сушки при 120 °С, часть порошка ААС прокалили при 700 °С. Из прокаленного и непрокаленного порошков ААС были приготовлены экструдаты в форме трилистника. В качестве связующего использовали псевдобемит в количестве 30 либо 50 % мас., пептизированный азотной либо лимонной кислотой. Катализаторы готовили пропиткой носителей по влагоемкости либо из избытка раствора, приготовленного из парамолибдата аммония, карбоната никеля и лимонной кислоты. Катализаторы сушили при 110 °С и прокаливали при 550 °С в токе воздуха. Содержание молибдена и никеля в катализаторах составляло 7 и 2 мас. % соответственно. Катализаторы сульфидировали раствором диметилдисульфида (2 % мас.) в прямогонной дизельной фракции и тестировали в гидрокрекинге ВГО в реакторе с неподвижным слоем при следующих условиях: массовая скорость подачи сырья 0.818ч^{-1} , давление 10 МПа, температура 380-390 °С, соотношение $\text{H}_2/\text{сырье}$ 1060 нл/л. Содержание серы в исходном ВГО и в полученных продуктах измеряли рентгенофлуоресцентным методом. Сульфидированные катализаторы были

УД-III-2

изучены методом ПЭМ. Пористую структуру носителей и катализаторов исследовали методом адсорбции-десорбции азота при 77 К.

По данным РФА, во всех изученных образцах кремний содержится только в форме ААС. Определены условия предварительной термообработки и формовки, обеспечивающие получение гранулированных носителей с удельной поверхностью более 300 м²/г, средним диаметром пор более 90 Å и влагоёмкостью более 1 г/г. Данные элементного анализа, ПЭМ и EDAX позволяют считать, что во всех приготовленных катализаторах присутствует идентичный сульфидный активный компонент. Было найдено, что при гидрокрекинге ВГО выход дизельной фракции, содержащей менее 50 мг/кг S, зависит от термообработки ААС и его содержания, природы пептизирующего агента и способа нанесения активных металлов. Наибольший выход дизельной фракции был достигнут на катализаторе, содержащем 70 % мас. прокаленного ААС и сформованного с использованием лимонной кислоты. При одинаковых условиях тестирования выход дизельной фракции на данном катализаторе был существенно выше, чем на коммерческом катализаторе гидрокрекинга. Среди изученных катализаторов оптимальным по совокупности свойств (выход дизельной фракции, прочность, насыпная плотность) является катализатор приготовленный пропиткой по влагоёмкости и содержащий 50 % мас. непрокаленного ААС и сформованный с использованием азотной кислоты.

Таким образом, сочетание оптимального химического состава ААС; условий приготовления гранулированного носителя, обеспечивающих достижение оптимальных текстурных характеристик; способа нанесения активных металлов, основанного на использовании совместного раствора содержащего соединения никеля, молибдена и хелатные агенты, позволяет получить катализаторы, превосходящие известные коммерческие катализаторы гидрокрекинга.

Литература

- [1] P.P. Dik, O.V. Klimov, G.I. Koryakina, K.A. Leonova, V.Yu. Pereyma, S.V. Budukva, E.Yu. Gerasimov, A.S. Noskov, *Catalysis Today* 2014, 220-222.

УСТНЫЕ ДОКЛАДЫ
СЕКЦИЯ IV.
КАТАЛИЗАТОРЫ И ГИДРОПРОЦЕССЫ
ВОЗОБНОВЛЯЕМОГО И АЛЬТЕРНАТИВНОГО
УГЛЕВОДОРОДНОГО СЫРЬЯ

ГИДРОГЕНИЗАЦИОННАЯ ПЕРЕРАБОТКА БИТУМИНОЗНЫХ ПЕСКОВ

Дик П.П., Казаков М.О., Климов О.В., Носков А.С., Пармон В.Н.

*Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, Новосибирск,
просп. Академика Лаврентьева, 5, kazakov@catalysis.ru*

В условиях истощения запасов нефти все большее значение для мировой энергетики приобретают нетрадиционные источники углеводородного сырья, такие как сверхтяжелые нефти, битуминозные пески и горючие сланцы. Суммарное содержание углеводородов в таких месторождениях в несколько раз превышает запасы традиционных нефтей. На территории России имеются огромные запасы битуминозных песков [1], освоение которых позволит существенно расширить сырьевую базу отечественных нефтеперерабатывающих предприятий.

В данной работе изучается возможность гидрогенизационной переработки битуминозных песков без предварительного разделения органической и минеральной частей с целью получения более легких углеводородных фракций, которые далее могут перерабатываться с применением традиционных технологий.

Используемый в работе образец битуминозного песка содержит 5.3 мас. % битума (массовое соотношение С/Н составляет 7.7). Минеральная часть состоит преимущественно из кварца и алюмосиликатов: суммарное содержание SiO_2 и Al_2O_3 превышает 90 мас. % при массовом соотношении Si/Al 6.3. Гидрокрекинг проводили в проточной установке с неподвижным слоем битуминозного песка. Измельченный песок (фракция 0.25-0.5 мм) загружали в реактор, водородом поднимали давление и далее в потоке водорода разогревали и выдерживали при конечной температуре в течение 2 часов. Для сравнения были проведены аналогичные эксперименты с использованием азота.

Таблица 1. Влияние условий переработки битуминозных песков на степень извлечения органической части

Давление, МПа	4.0	4.0	6.0	6.0	10.0
Температура, °С	400	400	500	500	500
Газ продувки	N ₂	H ₂	N ₂	H ₂	H ₂
Извлечение органической части, %	55.7	64.8	60.3	72.6	90.0

УД-IV-1

Согласно полученным результатам (табл. 1) увеличение жесткости процесса за счет повышения температуры и давления ведет к увеличению степени извлечения органической части битуминозного песка. При прочих равных условиях в потоке водорода достигается более высокая степень извлечения органического материала, чем для азота, а состав получаемых углеводородов отличается значительно меньшим содержанием олефинов. Это связано с тем, что в среде H_2 превращение углеводородов битуминозного песка происходит преимущественно за счет гидрокрекинга. В этом случае роль кислотного компонента выполняют содержащиеся в песке алюмосиликаты, а в качестве гидрирующих центров, предположительно, выступают соединения железа, содержание которого составляет 1.7 мас. % в расчете на неорганическую часть. В среде азота превращение происходит за счет реакций термического крекинга и, возможно, каталитического крекинга на алюмосиликатах.

Литература

- [1] В.А. Каширцев, А.Э. Конторович, В.Л. Иванов, А.Ф. Сафронов, *Геология и геофизика* 2010, **51 (1)**, 93.

БИМЕТАЛЛИЧЕСКИЕ КАТАЛИЗАТОРЫ ПРОЦЕССОВ ПЕРЕРАБОТКИ ПРОДУКТОВ БИОМАССЫ

Чистяков А.В.¹, Губанов М.А.¹, Жарова П.А.¹, Мурзин В.Ю.¹,
Николаев С.А.², Кривенцов В.В.³, Цодиков М.В.¹

¹ИНХС РАН, Москва, Ленинский проспект, 29, chistyakov@ips.ac.ru

²МГУ им. М.В. Ломоносова, Москва

³ИК СО РАН, Новосибирск

В настоящее время активные, селективные и стабильные катализаторы, содержащие наноразмерные активные компоненты, играют значительную роль как в области нефтехимии и нефтепереработки, так и в области энергетики, связанной, в том числе, с разработкой каталитических процессов, направленных на получение топливных компонентов на базе возобновляемого сырья. Ввиду постоянного поиска способов увеличения активности и стабильности каталитических систем в области гетерогенного катализа ведутся работы по модифицированию уже созданных катализаторов и разработке новых образцов. Одним из направлений таких работ является создание биметаллических (полиметаллических) катализаторов, т.е. введение второго металла в каталитическую систему. Добавленный металл может изменять электронное строение основного компонента и/или структуру активных центров. Особенно интересными в данном контексте представляются пары металлов обладающие свойством синергизма, т.е. неаддитивного увеличения каталитической активности.

В настоящей работе представлены результаты по разработке биметаллических систем на основе оксида алюминия, модифицированного Au-Ni, Re-W, Re-Ta активными компонентами, обладающими ярко выраженным синергизмом каталитического действия. Также, будут рассмотрены катализаторы на основе различных носителей содержащие Pd и Zn, на примере которых будет показано влияние природы носителя на свойства каталитической системы в целом.

Авторы выражают благодарность за финансовую поддержку работы РФФИ (гранты 12-03-00489, 12-03-33062, 13-03-12034, 14-03-31758), Совету по грантам Президента РФ для поддержки молодых учёных грант № МК-5328.2014.3 и ведущих научных школ грант № НШ-5232.2012.3.

ГИДРОКОНВЕРСИЯ БИОМАССЫ В УГЛЕВОДОРОДНОЙ СРЕДЕ В ПРИСУТСТВИИ УЛЬТРАДИСПЕРСНОГО MoS₂

Кадиев Х.М., Хаджиев С.Н., Зекель Л.А., Дандаев А.У.

*Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН,
Москва, Россия*

Биомасса рассматривается как один из перспективных источников производства различных видов топлив, в том числе жидких. В настоящее время промышленное производство моторных топлив осуществляется преимущественно из пищевого растительного сырья (сахарный тростник, рапсовое, соевое и пальмовое масла). Непищевое растительное сырьё, например отходы переработки древесины, водоросли для получения компонентов моторных топлив практически не используется, что связано с отсутствием эффективных технологических процессов его переработки.

Возможный метод переработки непищевой биомассы – каталитическая гидрогенизация в жидкой углеводородной среде. В ряде исследований в качестве среды использовали доноры водорода – тетралин, изопропанол и другие. Однако использование в качестве доноров водорода дорогих растворителей делает данное решение трудно реализуемым в промышленности. Цель данной работы – исследование гидроконверсии непищевой биомассы в среде остатка вакуумной дистилляции нефти – гудроне с использованием ультрадисперсного катализатора.

В качестве непищевой биомассы использовали древесные опилки и искусственные водоросли. Учитывая особенности поведения компонентов древесной биомассы при высокой температуре, процесс гидроконверсии целесообразно организовать в два этапа. На первом этапе – осуществлять термическое декарбонилирование древесных углеводов и лигнина с удалением основного количества кислорода в форме CO₂, CO и H₂O. На втором этапе (при температуре выше 380 °С) – гидрирование продуктов деструкции компонентов древесины, содержащие существенно меньше кислорода, чем исходное сырьё. На основе анализа эффективности различных катализаторов для гидроконверсии биомассы был выбран формирующийся *in situ* в жидкой фазе сырьевой смеси катализатор, активная фаза которого представляет собой ультрадисперсные частицы MoS₂ с радиусами от 10 до 300 нм [1].

В экспериментах использовали высушенные при 105 °С сосновые и еловые опилки с размерами частиц от 50 до 315 мкм. Предварительно в гудроне готовили эмульсию раствора прекурсора катализатора, затем смешивали опилки и гудрон. Количество прекурсора во всех экспериментах соответствовало 0,05 % молибдена на сырьевую смесь. Смесь опилок, гудрона и прекурсора катализатора гомогенизировали с использованием роторно-кавитационного диспергатора, в результате чего происходило дополнительное измельчение и активация биомассы. Экспериментальное изучение гидроконверсии проводили в автоклаве объёмом 1 л с постоянным отводом парогазовой фазы при температуре 380-450 °С, давлении водорода – 7 МПа. В опытах получали газ, воду, дистиллятный органический продукт – фракцию с темп. кип. 45-430 °С, остаток в автоклаве, содержащий высококипящую фракцию гидрогенизата и нерастворимые в толуоле продукты уплотнения.

Процессы декарбоксилирования биомассы в среде гудрона интенсивно протекают в интервале 180-425 °С, дегидратации – в интервале температур 280-400 °С. Максимальная скорость образования дистиллята и наименьший выход нерастворимого в толуоле остатка наблюдались при 425 °С. Основное количество дистиллятного продукта образуется в результате гидроконверсии лигнина.

С увеличением доли древесных опилок в пасте до 32 % мас. растёт конверсия биомассы и выход из неё дистиллятных продуктов. В составе дистиллята растёт соотношение Н/С и значительно снижается содержание непредельных соединений и серы. При дальнейшем увеличении доли опилок в сырьевой смеси резко снижается выход дистиллятных продуктов и растут выхода кокса и газа. Наблюдаемые закономерности связаны с резким увеличением вязкости сырьевой смеси (потерей текучести) при содержании опилок выше 32 %.

Выход продуктов в оптимальных условиях гидроконверсии смеси опилок и гудрона составил (% мас.) : газа – 27,8, дистиллята – 31,8; воды – 10,5; остатка в автоклаве – 29,8. В дистиллятном продукте содержание кислорода составляло 2,64 % мас., что в несколько раз ниже, чем в жидких продуктах, получаемых из биомассы методом пиролиза. По данным хромато-масс-спектрометрии кислород содержащими соединениями в дистиллятных продуктах являются фенолы.

УД-IV-3

Опыты по гидроконверсии водорослей в смеси с гудроном показали, что вовлечение в сырье гидроконверсии водорослей оказывает влияние на структуру продуктов гидроконверсии: увеличивается выход фракции 180-370 °С с 26,5 до 37,2 %, при этом снижается выход фракции НК-180 °С с 24,9 до 15,9 %, выход вакуумного газойля снижается с 27,1 до 20,9 %. В значительной степени влияет на углеводородный состав бензиновой фракции НК-180 °С: возрастает содержание парафино-нафтеновых и снижается содержание ароматических углеводородов. Углеводородный состав фракции 180-350 °С и вакуумного газойля 350-500 °С изменяется незначительно. Однако значительно возрастает от 1 до 19,6 % содержание кислорода в непревращенном остатке, повышается также соотношение Н/С от 0,9 до 1,09 при некотором повышении его выхода.

При гидроконверсии чистых водорослей наблюдается повышенный выход бензиновой фракции 27%, выход дизельного топлива 10 % вакуумного газойля – 14,1 %, при этом остается непревращенный остаток 48,8 %.

Проведенные исследования позволяют предполагать, что гидроконверсия биомассы может протекать за счет взаимодействия с растворенными в жидкой среде донорами водорода. Катализатором такого процесса являются наноразмерные частицы MoS_2 , формирующиеся из прекурсора в реакционной массе. В исходном гудроне отсутствуют компоненты, способные выполнять функции доноров водорода. Однако образование таких соединений может происходить в результате гидрирования полициклических ароматических углеводородов, присутствующих в составе гудрона и продуктах его разложения.

Литература

[1] Х.М. Кадиев, С.Н. Хаджиев, Л.А. Зекель и др. // ХТТ, 2012, №6, с. 50-61.

СОВМЕСТНАЯ ГИДРООЧИСТКА ДИЗЕЛЬНОЙ ФРАКЦИИ И РАСТИТЕЛЬНОГО МАСЛА

Сальников В.А., Минаев П.П., Можаяев А.В., Еремина Ю.В.,
Никульшин П.А., Пимерзин А.А.

*Самарский государственный технический университет, Самара,
ул. Молодогвардейская, 244, Victor.salnikov89@gmail.com*

Поиск альтернативных источников энергии для транспорта с целью снижения зависимости от природных ископаемых является одной из важнейших задач энергетики. Одним из решений в этой области является использование биологического (возобновляемого) сырья для производства моторных топлив. В качестве сырья растительного происхождения используются триглицериды жирных кислот или углеводородная часть бioneфти, полученная путем пиролиза древесины. Существенной проблемой при переработке смесового растительного и нефтяного сырья с высокой концентрацией растительных компонентов является повышенное смоло- и коксообразование [1]. Наиболее часто при гидродеоксигенации (ГДО) растительного сырья используют традиционные сульфидные катализаторы гидроочистки $Ni(Co)Mo/Al_2O_3$, однако данные катализаторы, приготовленные традиционными методами, быстро дезактивируются в результате восстановления активной фазы с ее последующим зауглероживанием.

Целью работы являлось изучение процесса совместной гидроочистки прямогонной дизельной фракции и растительного масла (РМ) в присутствии $CoMo$ катализаторов, также исследование влияния концентрации РМ на глубину реакций гидрирования и гидрообессеривания.

$CoMo$ катализаторы синтезированы с использованием 12-молибдофосфорной гетерополикислоты и цитрата кобальта на основе $\gamma-Al_2O_3$. Катализаторы исследованы методами РФА, низкотемпературной адсорбции азота, РФЭС, ПЭМ ВР. Каталитические свойства оценивали при $T = 280-340$ °С, $P = 3.0$ МПа, $ОСПС = 1-4$ ч⁻¹, соотношении $H_2/сырье = 500$ нл/л в условиях каталитической установки проточного типа. В качестве сырья использовали прямогонную дизельную фракцию (ПДФ) и смесевые фракции, состоящие из ПДФ и растительного масла (РМ) с различным содержанием последнего (5-15 % мас.).

УД-IV-4

Увеличение концентрации РМ в сырье приводило к увеличению содержания серы в гидрогенизатах, т.е. РМ является ингибитором целевых превращений серосодержащих соединений ПДФ в процессе гидроочистки. Содержание ароматических углеводородов не зависит от состава сырья в исследованных концентрациях РМ (рис. 1).

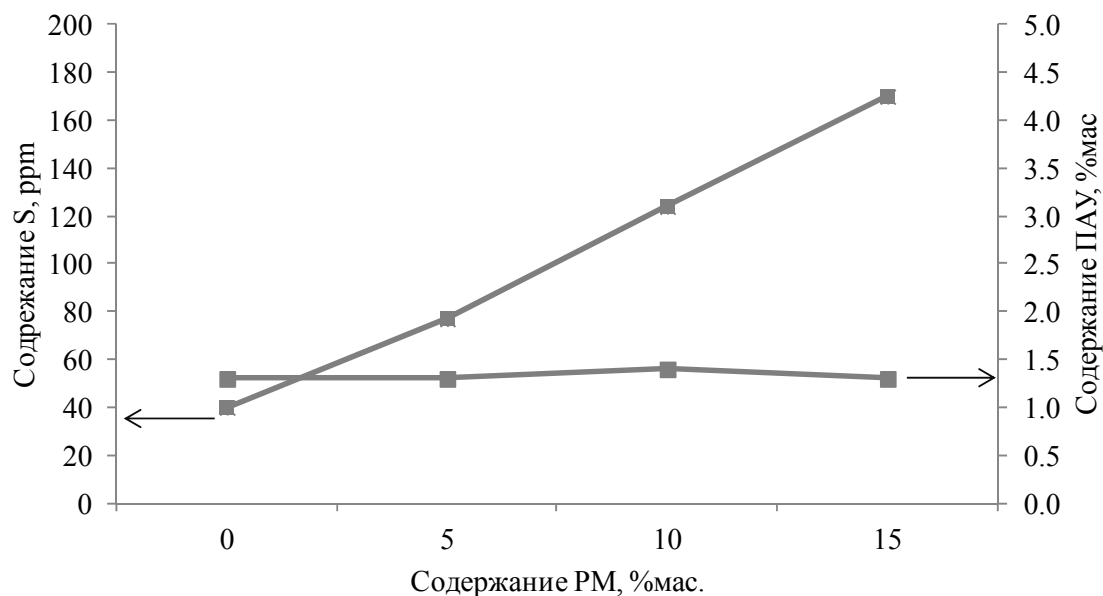


Рис. 1. Зависимость содержания серы и ароматических углеводородов в гидрогенизате от содержания РМ в сырье

Кинетика реакций гидродесульфуризации ПДФ описывалась с высокой точностью при порядке процесса по содержанию серы равном 1.3. При добавлении РМ порядок процесса по содержанию серы увеличивается до 1.5. Использование РМ в гидроочистке ПДФ приводит к увеличению энергии активации процесса с 113 до 165 кДж/моль в силу ингибирования реакций ГДС.

Работа выполнена при финансовой поддержке Гранта РФФИ 14-03-97079.

Литература

[1] V.N. Bui, G. Toussaint, D. Laurenti, C. Mirodatos, Ch. Geantet, *Catalysis Today* 2009, **143**, 172.

КАТАЛИЗАТОРЫ ПЕРЕРАБОТКИ ПРИРОДНОГО (ПОПУТНОГО) ГАЗА В ЖИДКИЕ УГЛЕВОДОРОДЫ

Букина З.М., Ионин Д.А., Решетников Д.М., Колесниченко Н.В., Хаджиев С.Н.

Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН, Москва

Инновационные процессы превращения углеродсодержащего сырья в жидкие углеводороды и их оптимизированные технологии представляют собой современные пути создания топлива требуемого качества. GTL-синтез (конверсия газа в жидкие продукты) позволяет получать из любого углеродсодержащего сырья продукты, уровень содержания примесей в которых легче контролировать, чем в нефтепродуктах, произведенных традиционным путем. Из альтернативных технологий получения моторных топлив из метана реализованы процессы фирмы «Mobil Oil Corp.» (MTG) и «Haldor Topsoe» (TIGAS). В данных процессах используют синтез-газ только с определенным модулем 1(MTG) или 2 (TIGAS). В качестве катализатора используют систему на основе высококремнеземного цеолита ZSM-5. В результате получают бензин с ИОЧ порядка 92 и высоким содержанием дурола (более 9 %), для снижения концентрации которого используют стадию изомеризации его в изо-дурол, который имеет более низкую температуру застывания.

В ИНХС РАН разрабатывается способ получения углеводородов бензинового ряда из синтез-газа практически любого состава ($H_2 : CO \geq 1$) через диметиловый эфир (ДМЭ) без промежуточного его выделения и катализатор для этого процесса на основе отечественного цеолита ЦВМ со структурой ZSM-5 ($SiO_2/Al_2O_3 = 37$, ОАО «АЗК и ОС») [1-2]. Бензин, полученный с селективностью более 75% при температуре 340-380 °С, давлении 70-100 атм и весовой скорости по ДМЭ $\geq 2 \text{ ч}^{-1}$, имеет ИОЧ более 90 пунктов при среднем составе, в мас. %.: *изо-парафины* – 60, *циклические углеводороды* – 10-12, *ароматические углеводороды* – 22-27, *олефины* ~1, *бензол и дурол* – практически отсутствуют.

В зависимости от состава синтез-газа можно получать как высокооктановый бензин, так и смесь углеводородов с низким содержанием ароматических соединений, которая по своему составу является аналогом легкого газового конденсата и может быть использована в качестве продукта переработки ПНГ

УД-IV-5

для закачки в магистральный трубопровод. Для данного процесса были подобраны оптимальные условия, а также оптимизирован состав катализатора путем дополнительного модифицирования цеолитной матрицы лантаном.

Для решения проблемы синтеза обменной формы цеолита с высоким содержанием катионов лантана при однократном ионном обмене модифицирование проводилось в автоклаве при температуре 220 °С и аутогенном давлении паров воды (20 атм). В этих условиях ионный обмен в цеолитах типа пентасил должен пройти по всему объему кристаллов [3-4].

Физико-химическими методами показано, что после обмена адсорбционная емкость цеолита возрастает; структура цеолита сохраняется вплоть до 1200 °С (ДТА); уменьшается общее число кислотных центров, а спектр кислотности перераспределяется в пользу средних по силе центров (ТПД-NH₃).

Испытания полученного катализатора проводили в условиях получения из ДМЭ смеси жидких углеводородов на лабораторной микропилотной проточно-циркуляционной установке с загрузкой катализатора 3 г в присутствии синтез-газа состава (H₂ : CO ≥ 3,5) при температуре 340 °С, давлении 70-100 атм, весовой скорости по ДМЭ ≥ 2 ч⁻¹. Продукт, полученный с селективностью более 80% при температуре 340°С, давлении 70-100 атм и весовой скорости по ДМЭ ≥ 2 ч⁻¹, имеет средний углеводородный состав, в мас. %.: изо-парафины – 73-76, н-парафины – 10-12, циклические углеводороды – 8-12, ароматические углеводороды – 5-8, олефины, бензол, дурол – практически отсутствуют.

В настоящее время для отработки и демонстрации технологии получения моторных топлив из синтез-газа и проведения ресурсных испытаний катализаторов с участием ИНХС РАН на базе Электрогорского института нефтепереработки создана опытная пилотная установка получения бензина из синтез-газа через ДМЭ мощностью по бензину 5-6,5 тонн/год и опытная линия производства катализаторов.

Работа выполнена при финансовой поддержке Программы ПРАН «Поддержка инноваций и разработок».

Литература

- [1] Патент РФ № 2442650 от 23.11.2010 г.
- [2] Патент РФ № 2442767 от 23.11.2010 г.
- [3] Патент РФ № 2070829. 1996 г.
- [4] Журнал физической химии. 2014. Т. 88. № 3. С 1-3.

**КОМПЛЕКС ОБОРУДОВАНИЯ ДЛЯ ИССЛЕДОВАНИЯ
КАТАЛИЗАТОРОВ И КАТАЛИТИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ**

Сальников В.С.

ООО Сервис-центр «ХромоСиб»,
644050, Омск, ул. Химиков, 25, mail@chromosib.ru

Группа компаний «Центр ХромоСиб» представляет комплекс лабораторного оборудования для исследования катализаторов и каталитических процессов: установки для определения поверхности и пористости сорбентов и катализаторов; проточные и проточно-циркуляционная каталитические; комплекс газохроматографический для полного анализа реакционных компонентов любого технологического процесса; устройства задания и измерения потока газов.

◆ Установка «Хемосорб» – определение активной удельной поверхности металлсодержащих катализаторов методом хемосорбции и проведение термопрограммированного окисления (восстановления) десорбции. Управление от ПК.



◆ Установка «Мультисорб» – определение общей поверхности и пористости твердых тел – общая и удельная внешняя поверхность; объем пор и распределение пор по размерам. Прибор имеет два самостоятельных канала – измерение и дегазация образца. Управление от ПК.

◆ Измеритель газового потока «ИРГ-3» содержит 3 канала и предназначен для непрерывного измерения потока газа заданного состава с диапазоном измеряемых расходов – от 0.1 до 3000 мл/мин. Индивидуальная калибровка каждого канала. Точность измерения не хуже 1%. Управление от ПК.

◆ Измеритель газового потока «Метка» предназначен для прямого измерения объемного расхода газа *любого состава*. Количество каналов – 1, диапазон измеряемых расходов – от 2 до 2500 мл/мин, точность – не хуже 1%. Управление от ПК.

◆ Устройство формирования газового потока «УФПГС» может быть использовано: для создания 4-х независимых потоков газа заданного состава, например, для лабораторных установок; приготовления газовой смеси заданного состава из чистых газов или их смесей (калибратор).

ПРЕЗЕНТАЦИОННЫЙ ДОКЛАД ООО СЕРВИС-ЦЕНТР «ХРОМОСИБ»



Точность задания потоков или состава смеси – не хуже 1 %. Возможный диапазон состава смеси – от 100 % до долей ppm. Встроенная система калибровки каналов по газам заданного состава. Расход газов или смеси – от 0.05 до 2500 мл/мин. Управление от ПК.

◆ Каталитические установки – проточно-циркуляционная ПЦКУ-1 и проточные ПКУ-1/ПКУ-ВД, для исследования свойств катализаторов и каталитических процессов при небольшом избыточном (до 4 ати. – ПКУ и ПЦКУ) или высоком (34 и 100 ати. – ПКУ-ВД) давлении. Возможность приготовления реакционной смеси из газов и жидкости – до 4-х и 2-х потоков соответственно; температуры до 600/900 °С (металл/кварц); объем катализатора 1-10 мл (ПКУ и ПЦКУ) и 50 мл (ПКУ-ВД). Потоки на анализ – газ сепарации и паро-газовая смесь из реактора («on-line» режим до 250 °С). Полностью автоматизированное управление от ПК.



◆ Комплекс газохроматографический на базе газового хроматографа «ХРОМОС ГХ-1000» для проведения одновременного анализа сложных газовых, жидких или паро-газовых смесей от технологических установок (см. выше) или от других объектов. Комбинированная газохроматографическая схема: применение нескольких хроматографических колонок (капиллярных и/или насадочных); использование специальных форколонок с обратной продувкой для селективного анализ заданной группы компонентов (двумерная хроматография) и коротким циклом авторегенерации. За один аналитический проход осуществляется одновременный анализ основной группы постоянных газов и органических компонентов любого состава. Управление от ПК или каталитической установки.

Все измерительное оборудование сертифицировано.

СТЕНДОВЫЕ ДОКЛАДЫ

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ОБЛАСТИ ПРОТЕКАНИЯ И КИНЕТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ КАТАЛИТИЧЕСКОГО ДЕГИДРИРОВАНИЯ ИЗОБУТАНА

Бекмухамедов Г.Э., Егорова С.Р., Катаев А.Н., Ламберов А.А.

*Казанский (Приволжский) федеральный университет,
Казань, Кремлевская, 29
E-mail: giyjaz413@yandex.ru*

Каталитическое дегидрирование C_3 - C_5 -парафинов является важным процессом переработки попутных нефтяных газов. Получаемые при этом C_3 - C_5 -олефины находят широкое применение в синтезе растворителей, полимеров и оксигентанных добавок моторных топлив. Основным катализатором, используемым при дегидрировании низших парафинов, является система на основе оксида хрома (III), нанесенного на оксид алюминия. В работе определена область протекания реакции дегидрирования изобутана на алюмохромовом катализаторе, содержащем 9,1 % масс. Cr_2O_3 , 0,9 % масс. K_2O , с удельной поверхностью 77 m^2/g и объемом пор 0,22 cm^3/g . Рассчитанные значения модуля Тиле для дегидрирования изобутана в интервале температур 510-570 °C составили менее 0,06. Условие $\psi < 0,5$ выполняется, следовательно, процесс дегидрирования изобутана при 510-570 °C протекает в кинетической области, степень использования внутренней поверхности близка к единице.

В работе на основе данных каталитических исследований в реакторе проточного типа со стационарным слоем катализатора при различных температурах, составе и скорости подачи сырья проверены следующие кинетические модели реакции дегидрирования:

1. Степенная модель:

$$r_{deg} = k_{deg} \cdot \left[P_{C_4H_{10}} - \frac{P_{C_4H_8} \cdot P_{H_2}}{K_P} \right] \quad (1)$$

2. Одноцентровая модель Ленгмюра-Хиншеллвуда:

$$r_{deg} = \frac{k_{deg} \cdot b_{C_4H_{10}} \cdot (P_{C_4H_{10}} - P_{C_4H_8} \cdot P_{H_2} / K_P)}{1 + b_{C_4H_{10}} \cdot P_{C_4H_{10}} + b_{C_4H_8} \cdot P_{C_4H_8} + b_{H_2} \cdot P_{H_2}} \quad (2)$$

3. Двухцентровая модель Ленгмюра-Хиншеллвуда:

СД-1

$$r_{\text{дег}} = \frac{k_{\text{дег}} \cdot b_{\text{C}_4\text{H}_{10}} \cdot (P_{\text{C}_4\text{H}_{10}} - P_{\text{C}_4\text{H}_8} \cdot P_{\text{H}_2} / K_P)}{(1 + b_{\text{C}_4\text{H}_{10}} \cdot P_{\text{C}_4\text{H}_{10}} + b_{\text{C}_4\text{H}_8} \cdot P_{\text{C}_4\text{H}_8} + b_{\text{H}_2} \cdot P_{\text{H}_2})^2} \quad (3),$$

где $k_{\text{дег}}$ – константа скорости дегидрирования, $b_{\text{C}_4\text{H}_{10}}$, b_{H_2} , $b_{\text{C}_4\text{H}_8}$ – коэффициент адсорбции изобутана, водорода и изобутилена соответственно.

Наиболее подходящей моделью для описания процесса дегидрирования изобутана на исследуемом алюмохромовом катализаторе является двухцентровая модель Ленгмюра-Хиншелвуда (уравнение 3).

Таблица 1 – Остаточная сумма квадратов отклонений кинетических моделей для процесса дегидрирования изобутана при 510 °С

№ п/п	Кинетическая модель	Остаточная сумма квадратов отклонений
1	Степенная модель	$5,93 \cdot 10^{-6}$
2	Одноцентровая модель Ленгмюра-Хиншелвуда	$1,22 \cdot 10^{-4}$
3	Двухцентровая модель Ленгмюра-Хиншелвуда	$3,62 \cdot 10^{-7}$

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства Российской Федерации (Минобрнауки).

ПОВЫШЕНИЕ ЭФФЕКТИВНОСТИ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ РЕСУРСОВ СЫРЬЯ НА УСТАНОВКАХ РИФОРМИНГА И ГИДРОДЕПАРАФИНИЗАЦИИ С ПРИМЕНЕНИЕМ МАТЕМАТИЧЕСКОЙ МОДЕЛИ

**Белинская Н.С., Ивашкина Е.Н., Иванчина Э.Д.,
Силко Г.Ю., Киселева С.В., Францина Е.В.**

*Томский политехнический университет, Томск, 634050, пр. Ленина, 30,
ns.belinskaya@sibmail.com*

Целью данной работы является повышение ресурсоэффективности работы промышленных установок риформинга бензинов и гидродепарафинизации (ГДП) дизельного топлива с применением математической модели.

Нами построена и программно-реализована кинетическая модель процесса ГДП [1], предназначенного для производства компонентов дизельного топлива соответствующим европейским стандартам EN 590: 2004 (ГОСТ Р 52368-2005).

В работе исследовано влияние технологических параметров работы установки ГДП на групповой углеводородный состав продуктовой смеси. Существенную роль в процессе ГДП играет водородсодержащий газ (ВСГ). Расход квенча водородсодержащего газа в реактор лежит в пределах $5100 \div 34250 \text{ м}^3/\text{ч}$.

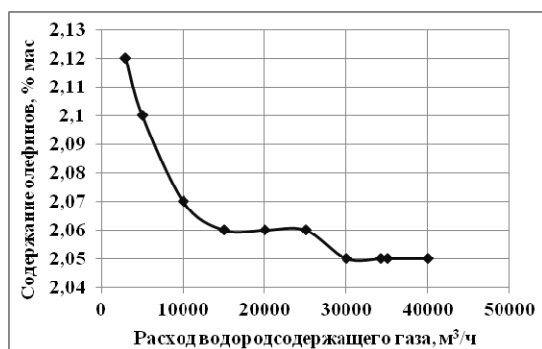


Рис. 1. Изменение содержания и-парафинов в зависимости от расхода ВСГ

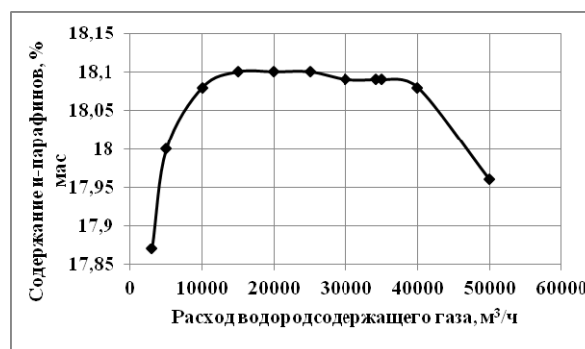


Рис. 2. Изменение содержания олефинов в зависимости от расхода ВСГ

Расчеты на модели показали, что при дефиците водорода наблюдается рост концентрации олефинов в продуктовой смеси, а также снижение концентрации изо-парафинов (рис. 1, 2). Это обусловлено снижением скорости реакции изомеризации из-за подавления реакции дегидрирования н-парафинов на стадии образования олефинов в условиях избыточной подачи водорода.

Стабильный бензин – один из целевых продуктов в процессе ГДП – содержит значительное количество и-парафинов (в среднем 45 % мас.) и

СД-2

нафтен (в среднем 25 %), которые являются реагентами в целевых реакциях процесса риформинга. Поэтому он может быть направлен на дальнейшую переработку в процессе риформинга. Применение математической модели процесса ГДП позволило определить состав получаемой бензиновой фракции и обосновать целесообразность использования стабильного бензина с установки ГДП Л-24-10/2000 в качестве сырья установки риформинга Л-35-11/600. Результаты расчетов на математической модели процесса каталитического риформинга бензинов [2] показали, что увеличение содержания нафтен в стабильном бензине на 0,13 % приводит к увеличению степени ароматизации на 0,53 %, октановое число возрастает на 0,7 пункта (рис. 3, 4).

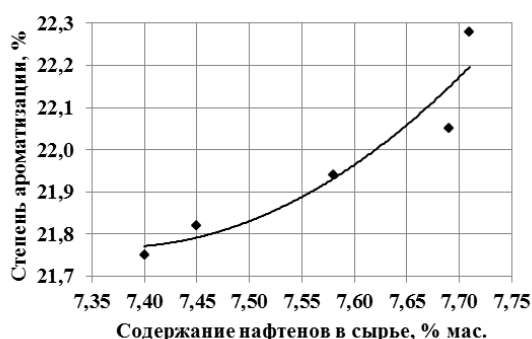


Рис. 3. Влияние содержания нафтен в сырье на степень ароматизации

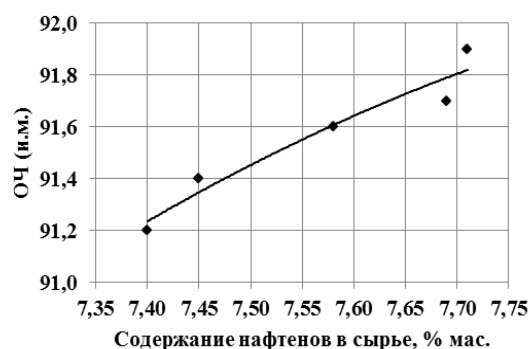


Рис. 4. Влияние содержания нафтен в сырье на ОЧ катализатора

Расчеты проводились при условиях: 503 °С, расход сырья 93 м³/ч.

Таким образом, вовлечение стабильного бензина с установки ГДП в сырьевой поток установки риформинга является целесообразным и необходимым с точки зрения увеличения ресурсоэффективности производства за счет увеличения сырьевого парка. Однако следует учитывать, что состав стабильного бензина зависит от технологического режима, реализованного на установке ГДП. Поэтому так же существует необходимость оптимизации технологического режима установки ГДП в зависимости от состава перерабатываемого сырья с применением разработанной модели с целью получения стабильного бензина, с наиболее благоприятным составом сырья для дальнейшей переработки в процессе риформинга.

Литература

- [1] Белинская Н.С., Силко Г.Ю., Францина Е.В., Ивашкина Е.Н., Иванчина Э.Д. Известия Томского политехнического университета 2013. Т. 322. № 3. с. 129.
- [2] M.S. Gyngazova, A.V. Kravtsov, E.D. Ivanchina, Chemical Engineering J. (2011), 134.

ПОЛУЧЕНИЕ НИЗКОЗАСТЫВАЮЩИХ ДИЗЕЛЬНЫХ ТОПЛИВ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ КАТАЛИЗАТОРА НА ОСНОВЕ СИСТЕМЫ ЖЕЛЕЗО-ЦЕОЛИТ

**Болдушевский Р.Э.¹, Чернышева Е.А.¹, Гуляева Л.А.²,
Груданова А.И.^{1,2}, Столоногова Т.И.¹, Тимошкина А.В.¹**

¹РГУ нефти и газа имени И.М. Губкина, Москва, Ленинский пр-т, д. 65, к. 1
lamavain@yandex.ru, elenchernysheva@mail.ru

²ОАО «ВНИИ НП», Москва

Наиболее распространенные в России способы производства низкозастывающего дизельного топлива (ДТ): сокращение температурных интервалов кипения, разбавление ДТ керосиновой фракцией и применение депрессорно-диспергирующих присадок – на сегодняшний день не являются технологически и экономически обоснованными по ряду объективных причин. Процессы непосредственного выделения н-парафинов из сырья существенно (на 20-35% масс.) снижают выход товарного ДТ, требуют применения токсичных растворителей и дорогостоящих холодильных циклов. Наиболее перспективными с целью получения зимнего и арктического ДТ являются процессы химической конверсии н-парафинов ДТ в присутствии катализаторов – гидродепарафинизация (каталитическая депарафинизация) и изодепарафинизация.

Оба процесса проводятся на бифункциональных катализаторах, содержащих цеолиты или цеолитоподобные структуры в качестве кислотной составляющей, а также металлы для придания функции гидрирования-дегидрирования. Различные сочетания компонентов указанных групп обеспечивают селективный гидрокрекинг либо изомеризацию длинноцепочечных н-парафинов в случае гидродепарафинизации и изодепарафинизации соответственно. Обеспечение функции изомеризации при минимальной степени крекинга является более сложным направлением синтеза, и, как правило, требует использования благородных металлов, в отличие от процесса гидродепарафинизации, в катализаторах которого успешно используются металлы, являющиеся традиционными компонентами катализаторов гидроочистки (никель, молибден, вольфрам). В связи с этим процесс характеризуется меньшими эксплуатационными затратами и пока в России является более востребованным, несмотря на очевидные недостатки (меньший выход целевого продукта, ухудшение цетановых характеристик).

СД-3

В настоящем исследовании представлены результаты испытания катализатора на основе системы железо-цеолит (Fe – ZSM-5). Такой состав с большой вероятностью обеспечивает высокую стабильность катализатора за счет низкой склонности к прочной хемосорбции на кислотных центрах цеолита соединений азота, приводящей к дезактивации катализатора. Изоморфное замещение в решетке цеолита катионов алюминия (радиус Al^{3+} – 0,057 нм) железом, обладающим большим ионным радиусом (радиус Fe^{3+} – 0,067 нм), приводит к понижению силы кислотных центров по сравнению с исходным цеолитом и существенно повышает стабильность катализатора. По литературным данным, цеолитные катализаторы, содержащие железо, остаются стабильными до 17 раз дольше, чем аналоги, не содержащие железа. Таким образом, в условиях промышленного пробега установки вероятно увеличение межрегенерационного периода эксплуатации катализатора.

Были проведены испытания с прямогонным сырьем, содержащим существенное количество серы и азота, позволяющие оценить устойчивость катализатора в короткий срок. Показатели эффективности работы катализатора при проведении экспериментов с прямогонным сырьем практически не отличаются от таковых для предварительно гидроочищенного сырья. В обоих случаях исследование порций гидрогенизата демонстрировало незначительное изменение показателей качества продукта от времени работы катализатора.

Зафиксированные, в первую очередь, высокая стабильность катализатора на основе системы железо-цеолит в присутствии основных ядов, а также значительная величина депрессии низкотемпературных свойств ДТ доказывают эффективность его применения в процессе гидродепарафинизации. В работе показана оригинальная схема производства зимнего и арктического ДТ с использованием процесса гидродепарафинизации на исследованном катализаторе, позволяющая при несущественном снижении цетанового числа и минимизации затрат на производство, получить показатели эффективности, не уступающие использованию процесса изодепарафинизации.

Литература

- [1] А.И. Груданова, В.А. Хавкин, Л.А. Гуляева и др. «Перспективные процессы производства дизельных топлив для холодного и арктического климата с улучшенными экологическими и эксплуатационными характеристиками. Мир нефтепродуктов, № 12, 2013. с. 3-7.
- [2] Восмериков А.В., Коробица Л.Л., Арбузова Н.В. Влияние способа введения и концентрации железа на кислотные и каталитические свойства цеолита. Кинетика и катализ, Том 43, № 2, 2002. с. 299-304.

ПРОЦЕСС СЕЛЕКТИВНОГО ГИДРИРОВАНИЯ ВИНИЛАЦЕТИЛЕНА В ОТДУВОЧНЫХ ГАЗАХ ЭТИЛ-ВИНИЛАЦЕТИЛЕНОВОГО КОНЦЕНТРАТА

Борецкая А.В.¹, Ильясов И.Р.¹, Бикмурзин А.Ш.², Шатилов В.М.²,
Ламберов А.А.¹

¹Казанский (Приволжский) федеральный университет, Казань,
ул. Кремлевская, 18, E-mail: ger-avg91@mail.ru

²ОАО «Нижнекамскнефтехим», Нижнекамск

Сбережение энергоресурсов, переработка отходов производства и дальнейшее использование продуктов переработки являются актуальными и перспективными задачами. В настоящий момент на заводе «Этилен» ОАО «Нижнекамскнефтехим» в процессе производства 1,3-бутадиена экстрактивной ректификации образуются побочные продукты отдувочные газы этил-винилацетиленового концентрата C₄-углеводородов в количестве до 1 тонны в час (8000 тонн в год), содержащие до 30 % масс ацетиленовых примесей, 43 % масс олефинов и до 7,0 % масс 1,3-бутадиена. Ввиду повышенной концентрации винилацетилена и отсутствия на заводе «Этилен» ОАО «Нижнекамскнефтехим» процесса переработки данной фракции, отдувочные газы сжигаются на факеле.

Уменьшение энергоемкости данного процесса и увеличение выхода 1,3-бутадиена возможно с применением процесса гидрирования в присутствии нанесенного на оксид алюминия палладиевого катализатора.

Осуществление процесса гидрирования отдувочных газов этил-винилацетиленового концентрата позволит исключить сжигание на факеле ценных углеводородов с последующим возвратом в процесс выделения экстрактивной ректификации продуктов гидрирования – 1,3-бутадиена и бутенов нормального и изо-строения или бутана с дальнейшим его использованием в качестве сырья пиролиза.

Целью работы является разработка технологической схемы гидрирования отдувочных газов этил-винилацетиленового концентрата в присутствии нанесенного на оксид алюминия палладиевого катализатора, с рециклом гидрогенизата на смешение с исходным потоком этил-винилацетиленового концентрата.

СД-4

Используя данные пилотных испытаний катализатора модельной установки в промышленных условиях проведена разработка технологической схемы и задание на проектирование газофазного процесса гидрирования винилацетиленовых примесей в этил-винилацетиленовом концентрате на промотированном кобальтом катализаторе.

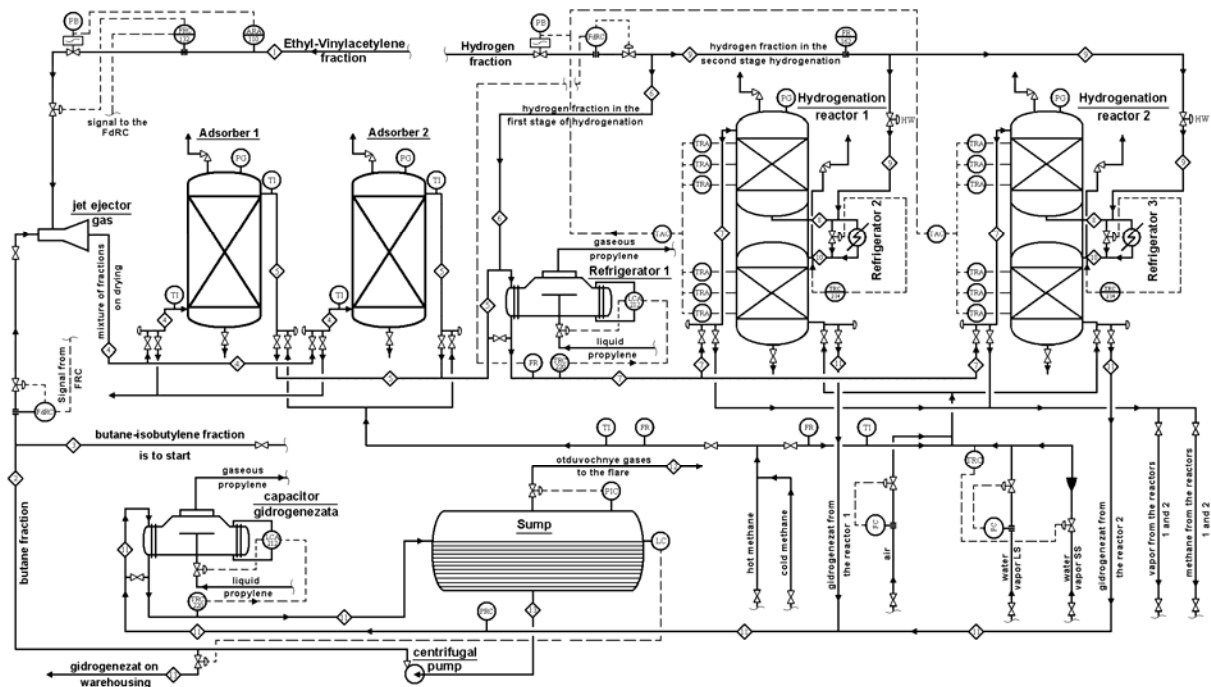


Рис. 1. Технологическая схема гидрирования винилацетилена в отдувочных газах этил-винилацетиленового концентрата

Технологическая схема установки включает узлы: осушки концентрата в адсорберах; гидрирования концентрата в реакторах; сбора и разделения гидрогенизата в отстойнике; осушки и регенерации адсорбента; осушки и регенерации катализатора. В схеме учитывается разбавление этил-винилацетиленового концентрата рецикловым потоком гидрогенизата с использованием струйного эжектора газа и последующим возвратом продуктов гидрирования в технологическую схему выделения 1,3-бутадиена экстрактивной ректификацией. В результате реализации данной схемы может быть обеспечено получение дополнительного: 1,3-бутадиена в количестве до 1700 тонн в год; или бутенов до 6500 тонн в год; или бутана до 7500 тонн в год.

СИНТЕЗ НАНОРАЗМЕРНЫХ ПАЛЛАДИЕВЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ И ИХ КАТАЛИТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА В СЕЛЕКТИВНОМ ГИДРИРОВАНИИ АЛКИНОВ

Аль-Вадхав Х.А.

Университет Хадджи, Республика Йемен, E-mail: al-zeer@mail.ru

Нанесенные палладиевые катализаторы широко используются в крупнотоннажных процессах нефтехимической и нефтеперерабатывающей промышленности [1]. В последнее время проявляется особый интерес к палладиевым нанокатализаторам, которые являются весьма перспективными по своей эффективности [2]. Нанесение прекурсоров на носители с их последующим восстановлением водородом является одним из эффективных способов получения катализаторов такого типа, в том числе и палладиевых [3].

Нами были получены нанокатализаторы нанесением диацетата палладия(II) методом адсорбции из ацетона на угле и на силикагеле, предварительно диспергированный в растворителе ультразвуком [4].

Полученные палладиевые наноматериалы с высоким содержанием палладия (около 9 %) на угле и силикагеле, у которых дисперсность металла составляет 1-3 нм (рис. 1).

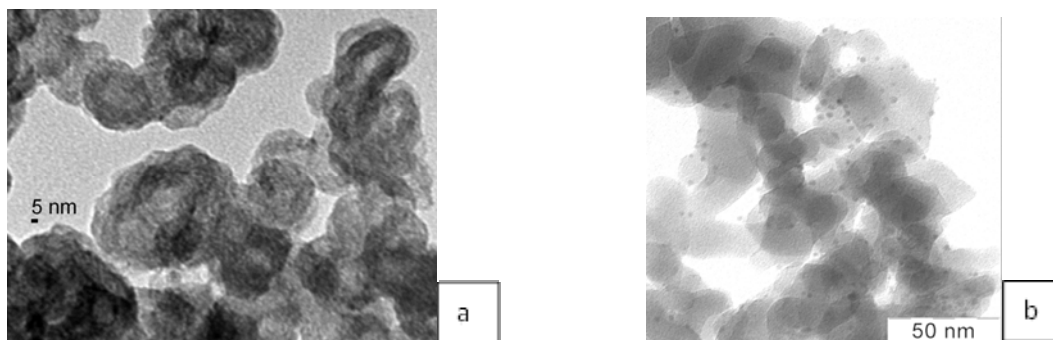
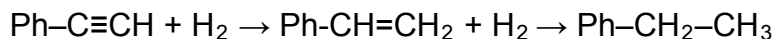


Рис. 1. Микрофотографии ПЭМ металлических частиц для катализатора 9.1% Pd, восстановленного а) на угле при 120 °С и б) на силикагеле при 50 °С

Интересно отметить, что восстановление диацетата Pd(II) на угле, проведенное при более высокой температуре (120 °С) приводит к образованию более крупных частиц с узким распределением по размерам (2.8 ± 0.2 нм). На силикагеле при более низкой температуре (50 °С) генерируются более мелкие частицы, но распределение по размерам становится шире (1.7 ± 0.7 нм).

СД-5

Полученные материалы были исследованы в одинаковых условиях как катализаторы реакции жидкофазного селективного гидрирования ФА до стирола.



Реакцию проводили в реакторе типа «утка». В реактор загружали 0.002 г катализатора с содержанием палладия 9.1 % и 10 мл растворителя (ДМФА), при (25 °С, 1 atm H₂). Специальными опытами было показано, что при скорости потока подаваемого газа (г) 0.8 л/час и выше, а также размере частиц катализатора (d) менее 0.09 мм скорость исследуемой реакции не зависит от г и d, что свидетельствует об отсутствии заметных диффузионных ограничений в этих экспериментах.

Оказалось, что их эффективность различна. Так, начальная скорость гидрирования ФА в стирол в присутствии катализатора на угле составляет 0.0071 моль/л в мин, а на силикагеле – 0.0027 0.0026 моль/л в мин. В то же время селективность первого ниже, чем у второго (табл. 1). Интересно отметить, что наблюдаемая высокая селективность для обоих катализаторов падает не очень значительно при увеличении степени превращения ФА практически до 100 %.

Таблица 1. Селективность гидрирования ФА в присутствии палладиевых катализаторов на угле и силикагеле

Конверсия ФА, %	Селективность, %	
	9,1 % Pd/C	9,1 % Pd/SiO ₂
~50	93,3	96,8
~100	84,6	90,3

Литература

- [1] Крылов О.В. Гетерогенный катализ. М.: «Академкнига», 2004. 679 с.
- [2] Стахеев А.Ю., Машковский И.С., Баева Г.Н., Телегина Н.С. // Рос. хим. ж-л. (Ж-л. рос. хим. об-ва им. Д.И. Менделеева). 2009. Т. 53. № 2. С. 68.
- [3] Аль-Вадхаев Х.А. // Вестник МИТХТ, 2012, Т.VII, № 1, с. 3.
- [4] Беренблум А.С., Аль-Вадхаев Х.А. // Вестник МИТХТ. 2010. Т.V. № 5. С. 43.

ВЛИЯНИЕ ЗАУГЛЕРОЖИВАНИЯ НОСИТЕЛЯ НА АКТИВНОСТЬ КАТАЛИЗАТОРОВ $\text{CoMo/C//Al}_2\text{O}_3$ В ГИДРОДЕОКСИГЕНАЦИИ ОЛЕИНОВОЙ КИСЛОТЫ

Варакин А.Н.*, Сальников В.А., Вишневская Е.Е., Никульшин П.А.

*ФГБОУ ВПО «Самарский государственный технический университет»,
443100 Самара, ул. Молодогвардейская, 244. *E-mail: varan.d@mail.ru*

Большинство современных катализаторов гидроочистки представляют собой сульфиды переходных металлов (Mo, W), промотированные Co и/или Ni, нанесенные на различные носители (Al_2O_3 , ZrO_2 , TiO_2 и др.). Активные центры катализаторов на основе сульфида молибдена, промотированного кобальтом, расположены на кластерах CoMoS фазы. В зависимости степени взаимодействия с носителем различают CoMoS фазу I типа (монослойная) и II типа (мультислойная), причем последняя обладает более высокой активностью в реакциях гидродеоксигенации (ГДО), гидродесульфуризации и гидродезазотирования [1]. Согласно [2], зауглероживание оксидных носителей приводит к увеличению содержания CoMoS фазы II типа.

Целью данной работы являлось исследование влияния степени зауглероживания носителя на активность катализаторов $\text{CoMo/C//Al}_2\text{O}_3$ в ГДО олеиновой кислоты.

Катализаторы синтезировали с использованием 12-молибдофосфорной гетерополиоксидной кислоты и цитрата кобальта на зауглероженных носителях с содержанием углерода от 0 до 6 мас. %. C-содержащие носители получали методом пиролиза спиртов на Al_2O_3 . Катализаторы исследованы методами РФА, низкотемпературной адсорбции азота, ДТА-ТГА-ДТГ, РФЭС, ПЭМ ВР. Каталитические свойства определяли в условиях проточной установки с микрореактором при давлении водорода 3.0 МПа, объемной скорости подачи сырья 80 ч^{-1} и кратности циркуляции водород/сырье 500 нл/л. Для каждого катализатора выполнялось четыре непрерывных (по 9 ч) эксперимента, сначала при температурах 280, 300, 320 °С и затем, для определения степени дезактивации катализатора, проводился повторный эксперимент при 280 °С. В качестве сырья использовали 10 % раствор олеиновой кислоты в толуоле.

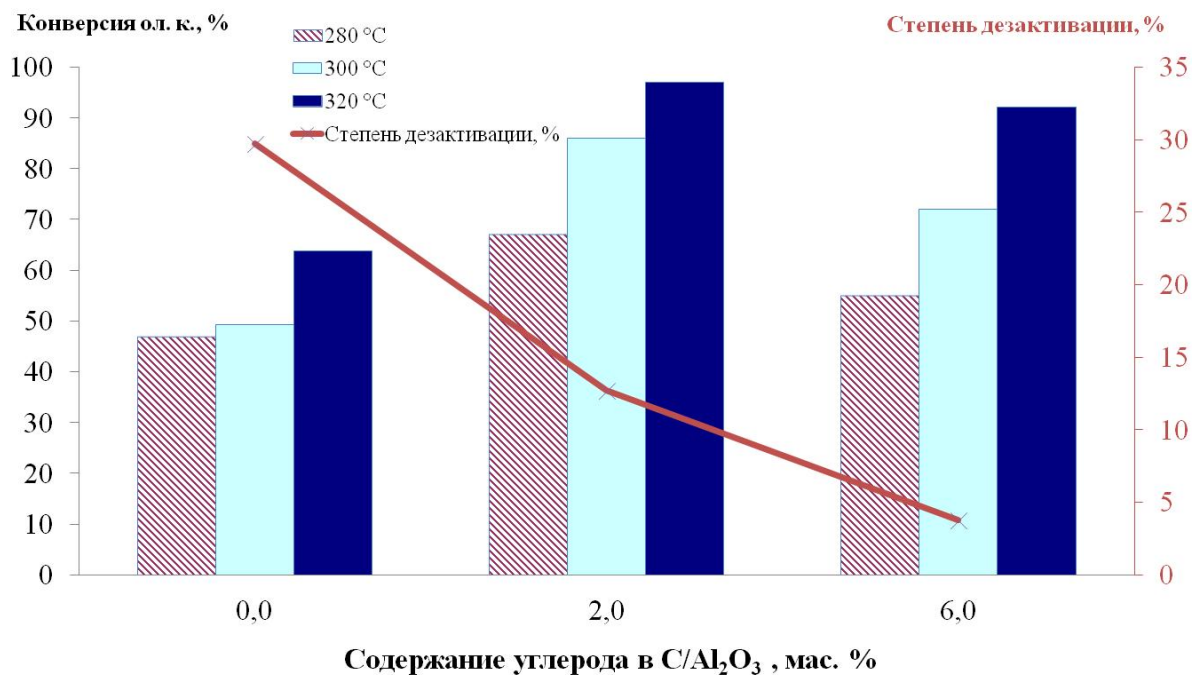


Рис. 1. Зависимость конверсии олеиновой кислоты и степени дезактивации катализаторов от степени зауглероживания носителя

Установлено, что зависимость активности катализаторов от содержания углерода на носителе является вулканообразной, с максимумом при 2 мас. % (Рис. 1). Зауглероживание носителей также привело к уменьшению степени дезактивации катализаторов, рассчитанной по изменению значений конверсии олеиновой кислоты, полученных при 280 °С в начале и конце экспериментального цикла. Таким образом, установлено, что использование зауглероженных носителей с оптимальным содержанием углерода позволяет повысить активность и стабильность CoMo катализаторов в реакциях ГДО.

Работа выполнена в рамках базовой части Госзадания на 2014 год.

Литература

- [1] Н. Topsøe, B.S. Clausen, F.E. Massoth / Catalysis – Science and Technology. Hydrotreating catalysis. Eds. J.R. Anderson, M. Boudart. 11 (1996) 310 p.
- [2] P.A. Nikulshin et al. / Journal of Catalysis 309 (2014) 386-396.

ФОРСАЙТ И ДОРОЖНЫЕ КАРТЫ В СФЕРЕ НЕФТЕПЕРЕРАБОТКИ: МИРОВОЙ ОПЫТ

Вишневский К.О., Карасев О.И.

*Институт статистических исследований и экономики знаний НИУ ВШЭ,
Москва, ул. Мясницкая, 18, kvishnevsky@hse.ru, okarasev@hse.ru*

В мировой практике одними из важнейших инструментов формирования долгосрочного видения будущего являются Форсайт, который позволяет разработать систему приоритетов развития, и дорожные карты, содержащие план их реализации.

Согласно исследованию, проведенному в 2011 г. Робертом Фаалем из Университета Кембриджа, дорожные карты, посвященные развитию энергетики, составляют почти 15 % всех исследований такого рода в мире. Наибольшее число работ по этой тематике проведено в США. При этом половина из них нацелена на поиск новых технологических решений как в возобновляемой энергетике, так в традиционных сегментах отрасли [1].

В таблице 1 представлены примеры различных Форсайтов и дорожных карт, посвященных проблемам нефтепереработки.

Таблица 1. Форсайты и дорожные карты в сфере нефтепереработки

Исследование	Основные методы	Результаты
Technology Roadmap for the Petroleum Industry [2]	Дорожная карта.	Механизм для поиска новых проектов в сфере нефтепереработки.
Technology Vision 2020 – a Report on the Technology and Future of the US Petroleum Industry [3]	Подход technology push. Разработка системы индикаторов.	Создание проактивной стратегии развития направления Downstream.
Energy Efficiency Roadmap for Petroleum Refineries in California [4]	Анализ выгод-издержек. Риск-анализ.	Выявление перспективных областей развития. Разработка системы приоритетов.
Vision 21 – Fossil Fuel Options for the Future [5]	Разработка плана действий (дорожной карты).	Программа развития и коммерциализации перспективных технологий в сфере энергоносителей.
Trends in Oil & Gas in Brazil [6]	Сценарный анализ, разработка плана действий.	Поддержка принятия решений при определении приоритетов для инвестиций в НИОКР. Формирование долгосрочного видения будущего.

В российской практике Форсайт-исследований также разработан ряд дорожных карт для сферы нефтепереработки. К ним относятся стратегические документы ряда крупных компаний нефтегазовой отрасли, профильных технологических платформ, федеральных органов исполнительной власти. Характерным примером является дорожная карта «Использование

нанотехнологий в каталитических процессах нефтепереработки», разработанная НИУ ВШЭ для ОАО «Роснано». Визуальное представление дорожной карты включает четыре основных слоя (рис. 1): научно-технологическое развитие; технологии приготовления катализаторов; процессы и катализаторы (комплексы); рынки катализаторов.

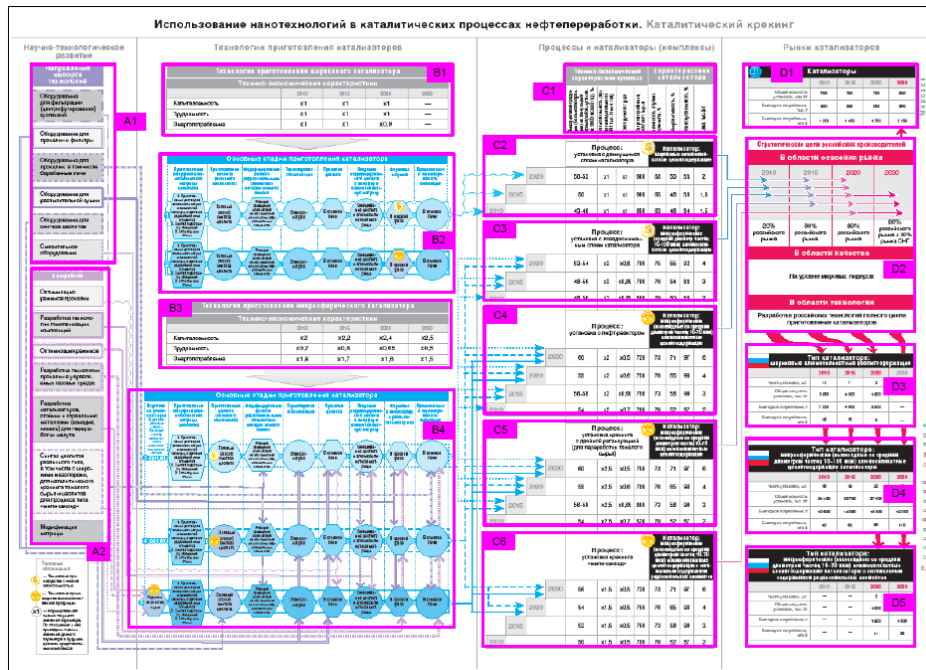


Рис. 1. Структура дорожной карты «Использование нанотехнологий в каталитических процессах нефтепереработки» [7]

В дорожной карте представлена структура спроса на катализаторы для нефтепереработки, дана оценка динамики технико-экономических характеристик используемых установок и применяемых в них катализаторов. Дорожная карта дает возможность оценить перспективы создания в России технологических линий различной конфигурации для обеспечения производства катализаторов, конкурентоспособных на мировой арене [7].

Литература

[1] R. Phaal, Public domain roadmaps. University of Cambridge, 2011.
 [2] Technology Roadmap for the Petroleum Industry, U.S. DOE, Washington, DC, 2000.
 [3] Technology Vision 2020 – a Report on the Technology and Future of the US Petroleum Industry, American Petroleum Institute, Washington, DC, 1999.
 [4] Energy Efficiency Roadmap for Petroleum Refineries in California, Maryland, 2004.
 [5] Vision 21: Fossil Fuel Options for the Future. Committee on R&D Opportunities for Advanced Fossil-Fueled Energy Complexes, Board on Energy and Environmental Systems, National Research Council, 2000.
 [6] G. Coelho, C. Lemos, J. Maldonado, Trends in Oil & Gas in Brazil: a methodological approach, EU-US Seminar: New Technology Foresight, Forecasting & Assessment Methods. Seville, 13-14 May 2004.
 [7] ОАО «Роснано». Дорожная карта «Использование нанотехнологий в каталитических процессах нефтепереработки». – <http://www.rusnano.com/investment/roadmap/oil>.

ПОВЫШЕНИЕ СЕЛЕКТИВНОСТИ КАТАЛИЗАТОРОВ КОНВЕРСИИ ГЕПТАНА

Власов Е.А.¹, Постнов А.Ю.¹, Мальцева Н.В.¹, Мурзин Д.Ю.²

¹Санкт-Петербургский государственный технологический институт,
Санкт-Петербург, Россия

²Abo Akademi University, Turku, Finland

Паровая конверсия жидкого углеводородного сырья для получения H_2 -содержащих газовых смесей может быть эффективна в случае разработки стабильных и селективных катализаторов.

В работе исследовали изменение селективности по H_2 и CH_4 Ni-катализаторов (масс. %: 10-NiO; 7,5-CeO₂; 1,0-BaO; γ -Al₂O₃-остальное), полученных методом пропитки (ПР) носителя (Al₂O₃-CeO₂-BaO) нитратом никеля и механохимического активирования (МХА) в шаровой мельнице (рис.1).

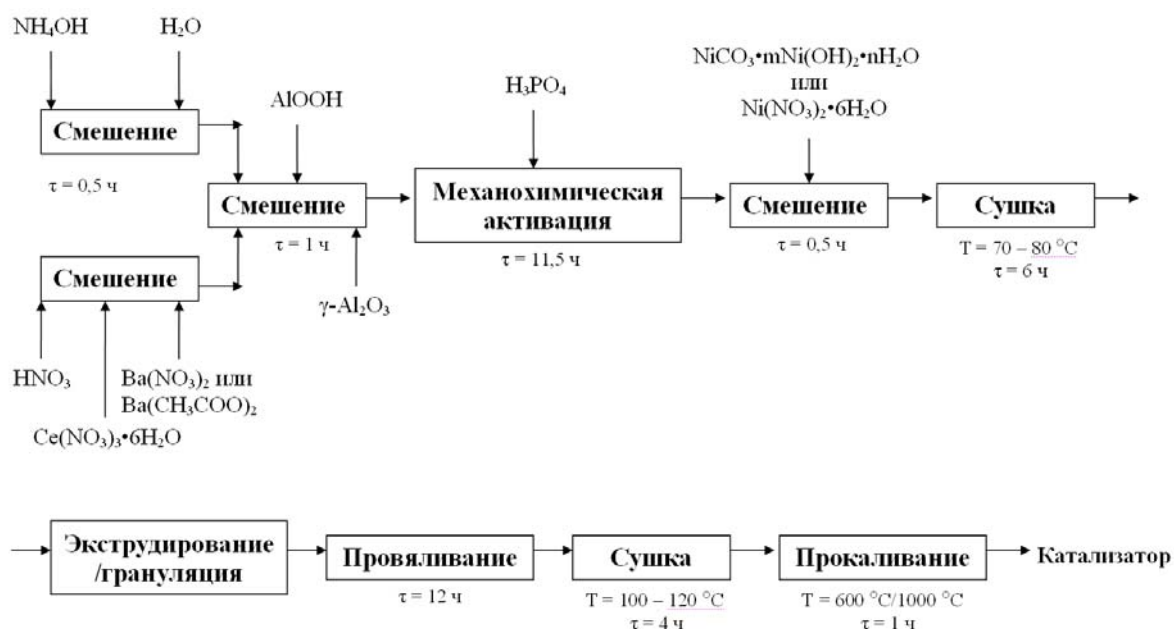


Рис. 1. Схема синтеза катализаторов серии МХА

Каталитическую активность синтезированных образцов в реакции паровой конверсии н-гептана при объемной скорости по пару 2285–2900 ч⁻¹, соотношении водяной пар : пары гептана = 11 : 1, давлении 1 атм, объеме катализатора фракции 3-4 мм 20 см³. Рентгенофазовым анализом (РФА) установлено, что активный компонент образца серии ПР (табл. 1) находится, в основном, в виде NiO и NiO·13Al₂O₃. РФА и инфракрасной спектроскопией (ИКС) в образцах МХА-1,2 (табл. 2), наряду с NiO, обнаружено значительное количество NiAl₂O₄, а увеличение t с 600 (МХА-1) до 1000 °С (МХА-2) приводит к формированию новой фазы шпинели NiO·5Al₂O₃, а также α -Al₂O₃. В МХА-3 (t = 600 °С) установлено наличие NiO, до 10 % масс. NiAl₂O₄ и следы Ni₂O₃.

Таблица 1. Структурно-прочностные и кислотно-основные характеристики образцов носителя (Н) и катализатора серии ПР

(температура синтеза $t = 1000\text{ }^\circ\text{C}$; $d_{\text{сп}}$, δ -истинная и кажущаяся плотности, определенные по этиловому спирту и ртути; V_{Σ} – суммарный и $V_{\text{В}}$ – по H_2O объемы пор; $R_{\text{экв}}$ – преобладающие радиусы пор; P_{T} – прочность гранул на раздавливание по торцу; $S_{\text{уд}}$ – удельная поверхность, определенная по тепловой десорбции N_2 ; H_0 – функция Гаммета)

Образец	NiO, % масс.	d	δ	V_{Σ}	$V_{\text{В}}$	$S_{\text{уд}}$, $\text{м}^2/\text{г}$	P_{T} , МПа	H_0
		$\text{г}/\text{см}^3$		$\text{см}^3/\text{г}$				
Н	----	3,83	1,83	0,29	0,27	84	15,5	8,2
ПР	10,0	3,84	1,74	0,31	0,30	93	15,0	8,0

Образцы МХА-3,4, полученные из карбоната, менее окристаллизованы, чем МХА-1,2, приготовленные из нитрата. Наибольшее количество полос поглощения, характеризующих алюмоникелевые шпинели, проявляется в спектрах МХА-2,4 ($t = 1000\text{ }^\circ\text{C}$): 583, 579, 533, 529 см^{-1} .

Таблица 2. Структурно-прочностные и кислотно-основные характеристики образцов серии МХА, полученные из нитрата (1,2) и карбоната (3,4)

Образец	$d_{\text{сп}}$	δ	V_{Σ}	$V_{\text{В}}$	$R_{\text{экв}}$, нм	$S_{\text{уд}}$, $\text{м}^2/\text{г}$	P_{T} , МПа	H_0
	$\text{г}/\text{см}^3$		$\text{см}^3/\text{г}$					
МХА-1	2,79	1,77	0,27	0,20	60-85; 135-203	124	8,2	7,7
МХА-2	3,03	1,82	0,26	0,25	123-190; 300-520	57	11,8	8,1
МХА-3	3,19	1,38	0,43	0,41	5-15; 50-70	160	6,9	8,1
МХА-4	3,34	1,32	0,46	0,42	54-63; 150-180	98	12,6	8,3

Высокую степень конверсии н-гептана показали катализаторы серии ПР при температуре процесса ($t_{\text{п}}$) 470 $^\circ\text{C}$: 41 % (табл. 3).

Таблица 3. Показатели активности катализаторов серии ПР и МХА в процессе паровой конверсии н-гептана (X – степень превращения н-гептана, %; V – расход сухого газа на выходе, $\text{м}^3/\text{ч}$; $\tau_{\text{и}}$ – общее время испытаний, ч)

$t_{\text{п}}$, $^\circ\text{C}$	Состав сухого газа, % об.				X , %	V , $\text{м}^3/\text{ч}$	$\tau_{\text{и}}$, ч
	H_2	CO	CH_4	CO_2			
Катализатор ПР							
380	77,18	0,42	0,30	22,10	15	0,0036	4
420	77,30	0,55	0,66	21,59	22	0,0086	
450	77,70	1,39	1,53	19,38	30	0,0104	
470	79,01	2,37	2,50	16,12	41	0,0119	
МХА-3							
380	76,45	1,90	0,40	21,25	5	0,0054	4
420	77,15	2,15	0,52	20,18	25	0,0144	
450	77,30	2,20	0,55	19,95	34	0,0260	
470	78,10	1,63	0,47	19,80	55	0,0315	
МХА-4							
380	75,67	2,79	1,37	20,17	2	0,0015	4
420	76,91	2,23	0,79	20,07	5	0,0015	
450	77,48	2,11	0,52	19,89	7	0,0017	
470	77,95	2,24	0,61	19,20	8	0,0019	

Наилучшие показатели в конверсии н-гептана показал катализатор МХА-3. Образцы МХА-1,2 оказались не активны, что объясняется практически полной дезактивацией никеля вследствие шпинелеобразования. Таким образом, для повышения селективности по H_2 и CH_4 можно изменить технологию синтеза катализатора, включая t прокаливания образцов, а также выбирая $t_{\text{п}}$.

ПОЛИФУНКЦИОНАЛЬНЫЙ КАТАЛИЗАТОР ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ ДИЗЕЛЬНЫХ ТОПЛИВ ДЛЯ ХОЛОДНОГО И АРКТИЧЕСКОГО КЛИМАТА

Груданова А.И., Гуляева Л.А., Красильникова Л.А., Хавкин В.А.

ОАО «ВНИИ НП», Москва, ул. Авиамоторная, д. 6, стр. 1,
a.i.grudanova@yandex.ru

На современном этапе основное развитие нефтяной отрасли сфокусировано в направлении повышения объемов производства и реализации нефтепродуктов с высокой добавленной стоимостью. Осуществление такого инновационного развития неминуемо сталкивается с проблемой недостаточной обеспеченности российской промышленностью потребности топливно-энергетического комплекса в материалах и оборудовании. Особо сложное положение наблюдается в сфере поставок катализаторов нефтепереработки, где доля продукции отечественного производства составляет всего 30-40%. Такое положение не отвечает национальным интересам и политике энергетической безопасности России. Не являются исключением катализаторы для процессов повышения качества дизельного топлива на основе технологий глубокой гидроочистки, гидродеароматизации, каталитической депарафинизации и каталитической гидроизомеризации, развитие которых является одним из приоритетных направлений научно-технического прогресса в нефтеперерабатывающей отрасли. В связи с особенностями климатических условий и географического положения страны наиболее востребованными являются проекты и исследования по созданию технологий и катализаторов получения низкозастывающих дизельных топлив.

Эффективная технология производства дизельных топлив для холодных климатических зон с улучшенными экологическими и эксплуатационными характеристиками требует разработки катализаторов, обеспечивающих сочетание функций изомеризации нормальных длинноцепочечных парафиновых углеводородов и гидрирования ароматических структур до нафтеновых с последующей их дегидроциклизацией.

Настоящий проект направлен на разработку катализатора гидроизомеризации гидроочищенной дизельной фракции, основой которого является диоксид циркония, модифицированный вольфрамат-анионами $\frac{WO_4^{2-}}{ZrO_2}$.

СД-9

Задачей экспериментальных исследований является подбор оптимальной каталитической композиции, обладающей высокой удельной поверхностью, активностью и селективностью в реакциях изомеризации длинноцепочечных нормальных алканов при минимизации степени крекинга углеводородов исходного сырья. Синтезированы 2 серии образцов катализаторов, отличающихся тем, что комплекс $\frac{WO_4^{2-}}{ZrO_2}$ является основой катализатора

гидроизомеризации, либо используется в качестве одного из компонентов цеолитсодержащей системы. Проанализировано влияние способа модифицирования гидроксида циркония на текстурные характеристики полученного комплекса (удельная поверхность, средний размер и объем пор), исследовано действие катализаторов, промотированных катионами железа и церия, определены концентрации Fe^{3+} и Ce^{3+} , обеспечивающие формирование $\frac{WO_4^{2-}}{ZrO_2}$ с наибольшим значением удельной поверхности и эффективной поровой

структурой. Для повышения стабильности и усиления гидрирующей активности катализаторов с целью насыщения полициклических ароматических структур осуществлялось введение металлического компонента из ряда элементов VI и VIII групп Периодической системы. Проведено сравнение каталитической активности и селективности образцов катализаторов на основе гидрирующих компонентов: благородных (Pt, Pd) и переходных металлов.

Полученные результаты определили перспективность использования гидроксида циркония, модифицированного вольфрамат-анионами, в качестве катализатора гидроизомеризации дизельных фракций и конкурентоспособность научных работ в этой области в сравнении с исследованиями по созданию традиционных катализаторов изомеризационной депарафинизации на основе систем цеолитов.

Литература

- [1] Казбанова А.В. Формирование диоксида циркония, модифицированного вольфрамат-анионами, и каталитические свойства в реакции изомеризации алканов C_6-C_7 . Автореферат дисс. на соискание степени канд. хим. наук. Красноярск, 2011. 22 с.
- [2] Груданова А.И., Хавкин В.А., Гуляева Л.А., Сергиенко С.А., Красильникова Л.А., Мисько О.М. «Перспективные процессы производства дизельных топлив для холодного и арктического климата с улучшенными экологическими и эксплуатационными характеристиками. Мир нефтепродуктов. Вестник нефтяных компаний, № 12, 2013. с. 3-7.

ПОЛУЧЕНИЕ ТОПЛИВНЫХ УГЛЕВОДОРОДОВ ИЗ ПРОДУКТОВ БИОМАССЫ

Губанов М.А., Чистяков А.В., Жарова П.А., Цодиков М.В., Моисеев И.И.

*Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН,
Москва, Россия, E-mail: gubanov@ips.ac.ru*

Биомасса привлекает значительное внимание многих исследователей как возобновляемое и устойчивое сырье, которое может заменить ископаемое топливо для производства энергоносителей, цена на которые постоянно растет ввиду истощения легкодоступных источников сырья и ужесточения экологических требований, особенно в транспортном секторе. Наиболее распространенным на сегодняшний день видом биотоплива является этанол, производство которого достигает 160 млрд. л/год и неуклонно растет. В качестве топлива этанол характеризуется более низкой плотностью энергии, чем традиционные виды моторных топлив, высокой гигроскопичностью, что может приводить к увеличению коррозионной активности, к расслоению бензино-этанольных смесей и как следствие вывода двигателей из строя, кроме того этанол агрессивен по отношению к резино-техническим изделиям, применяемым в качестве уплотнителей и трубопроводов, что также делает его использование в двигателях внутреннего сгорания затруднительным.

В этой связи этанол рациональнее перерабатывать во фракции углеводородов, аналогичные по свойствам традиционным топливам, в которых существенно (до ppm) уменьшено содержание кислорода, что значительно повышает плотность энергии. Прямое превращение этанола в компоненты транспортного бензина представляется перспективным, поскольку полученные компоненты не имеют в своем составе соединений серы и азота.

Для получения дизельного топлива применяют триглицериды жирных кислот (ТГЖК), являющиеся основными составляющими растительных масел. В этом направлении реализованы процессы получения биодизеля 1-го поколения путем переэтерификации ТГЖК метанолом. Однако, несмотря на относительную простоту процесса, использование полученного топлива – метиловых эфиров жирных кислот, связано с определенными проблемами и снижает ресурс двигателей. В этом направлении также является

СД-10

перспективным является прямое получение углеводородных фракций дизельного топлива, на основе которых возможно получение зимних сортов дизельного и авиационного топлив.

В работе представлены результаты экспериментальных исследований по прямому превращению биооксигенатов, таких как этанол, органические продукты ферментации, рапсовое масло, глицерин, ацетон в алканы и ароматические углеводороды – углеводородные компоненты моторных топлив в присутствии модифицированных промышленных катализаторов (Pt/Al_2O_3 , $Pd-Zn/Al_2O_3/ЦВМ$).

В присутствии вышеуказанных катализаторов достигнуты исчерпывающие конверсии субстратов и выходы фракций топливных углеводородов до 90-95 мас. %.

Показана принципиальная возможность совместных превращений продуктов ферментации и рапсового масла в присутствии цеолитного катализатора без потребления молекулярного водорода.

Ресурсные испытания используемых катализаторов показали, что катализаторы Pt/Al_2O_3 , $Pd-Zn/Al_2O_3/ЦВМ$ проявляют стабильность работы в течение не менее 50 часов, а после повторной активации активность и стабильность восстанавливаются.

Проведен физико-химический анализ используемых каталитических систем и на его основе установлены основные корреляции активности и селективности катализаторов с их природой и структурой.

Авторы выражают благодарность за финансовую поддержку работы РФФИ (гранты 12-03-00489, 12-03-33062, 13-03-12034, 14-03-31758), Совету по грантам Президента РФ для поддержки молодых учёных грант № МК-5328.2014.3 и ведущих научных школ грант № НШ-5232.2012.3.

КАТАЛИТИЧЕСКОЕ ДЕГИДРИРОВАНИЕ С₄-АЛКАНОВ В КОМБИНИРОВАННОМ РЕАКТОРЕ С МЕМБРАННЫМ МОДУЛЕМ НА ОСНОВЕ Pd/Ag ФОЛЬГИ

Диденко Л.П., Савченко В.И., Семенцова Л.А.

Институт проблем химической физики РАН, Черноголовка
E-mail: ludi@icp.ac.ru

Каталитическое дегидрирование легких алканов является альтернативным нефтехимическому способу получения С₄-олефинов. Указанные реакции эндотермичны и их выход ограничен термодинамическим равновесием. Поэтому для получения приемлемых выходов олефинов требуются высокие температуры. Однако, при этом протекают побочные реакции крекинга сырья и образования углеводородных отложений, что снижает селективность образования целевого продукта и приводит к дезактивации катализатора. Новым технологическим решением, направленным на увеличение конверсии сырья и селективности образования целевых продуктов, может быть мембранная технология, объединяющая реакционный процесс и отвод водорода из зоны реакции в едином реакторе.

В данной работе представлены результаты исследования закономерностей реакций дегидрирования *n*-бутана и изобутана в комбинированном реакторе с насыпным слоем промышленного микросферического алюмохромового катализатора марки АОК-73-24 и мембранным модулем на основе Pd/Ag-фольги толщиной 10 и 30 мкм. Влияние отвода H₂ на выход целевых продуктов устанавливали на основании сравнения с экспериментами без отвода H₂ при тех же условиях, для чего мембранный модуль заменяли на газонепроницаемую заглушку из нержавеющей стали.

Целевыми продуктами каталитического дегидрирования *n*-бутана являются бутен-1, *транс*-бутен-2, *цис*-бутен-2 и небольшие (2–4 %) количества 1,3-бутадиена. Их суммарный выход в мембранном реакторе с фольгой толщиной 10 мкм не зависит от расхода сырья, что указывает на отсутствие диффузионного контроля реакции. В то же время при использовании фольги толщиной 30 мкм закономерности реакции при тех же условиях существенно изменяются. Прежде всего, суммарный выход бутенов зависит от расхода

СД-11

сырья. С уменьшением расхода от 1600 до 150 ч⁻¹ выход бутенов возрастает и при 150 ч⁻¹ становится выше «немембранного» показателя.

Аналогичные эксперименты при тех же условиях были выполнены с изобутаном. Их результаты показали, что катализатор АОК-73-24 в реакции дегидрирования изобутана при выбранных условиях менее активен, чем в дегидрировании н-бутана. Действительно, при T = 600 °С в интервале расходов 200-1600 ч⁻¹ выход изобутилена составляет 20–25 %, что значительно ниже равновесной конверсии, равной при указанной температуре 71 %. В реакторе с палладиевой мембраной толщиной 10 мкм, несмотря на отвод из реакционной смеси 40-50% H₂, выход изобутилена практически не отличается от «немембранного» показателя. Во всем исследуемом интервале наблюдается его независимость от расхода сырья.

Совокупность полученных данных показывает, что толщина Pd/Ag-фольги в мембранном модуле, а следовательно скорость отвода H₂ из реакционной смеси, существенным образом влияют на закономерности протекания реакции в мембранном реакторе. По-видимому, при использовании фольги толщиной 10 мкм скорость отвода H₂ из реакционной смеси велика и в мембранном реакторе лимитирующей стадией является дегидрирование алкана. Тот факт, что при выбранных условиях конверсия алкана в целевой продукт даже при низком расходе сырья далека от равновесной величины подтверждает это предположение. В то же время, как показано на примере дегидрирования н-бутана, при тех же условиях в реакторе с палладиевой мембраной толщиной 30 мкм процесс становится диффузионно контролируемым и реакция дегидрирования алкана уже не является лимитирующей стадией мембранно-каталитического процесса. В этом случае при низком расходе сырья в мембранном реакторе выход целевого продукта выше, чем в «немембранной» реакции.

В целом, полученные результаты указывают на тесную взаимосвязь между скоростью образования H₂ и его отводом через мембрану.

Работа выполнена при финансовой поддержке Программы фундаментальных исследований Президиума РАН №3 «Энергетические аспекты глубокой переработки ископаемого и возобновляемого углеводородного сырья».

НОВЫЕ КУЛОНОМЕТРИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ХИМИЧЕСКОГО СОСТАВА НЕФТЕЗАВОДСКИХ ОТХОДОВ

Аль Мажди М.Х.¹, Ищенко А.А.²

¹*Университет Вавилона, Вавилон, Ирак*

²*Московский государственный университет тонких химических технологий им. М.В. Ломоносова, Москва, Россия*

Органические соединения серы являются природными компонентами сырой нефти. Присутствие этих соединений нежелательно, т.к. они вызывают коррозию оборудования и загрязняют атмосферу при сгорании. Соединения серы отравляют дорогостоящие катализаторы переработки нефти и, выделяя в атмосферу оксиды серы при сгорании, создают экологические проблемы. Определение серы в нефтепродуктах, наряду с некоторыми другими элементами, присутствующими в нефти, от содержания которых зависит качество и стоимость как исходной нефти, так и получаемых нефтепродуктов, является задачей, требующей разработки современных методов её решения.

В диссертационной работе предложена методика количественного анализа нефтепродуктов и нефтяных отходов, включая нефтезаводские шламы, основанная на кулонометрическом методе. Разработаны методы определения суммарного количества серы и суммы углеводородов в вязких нефтяных отходах. Метод К. Фишера адаптирован для определения воды в вязких нефтяных отходах.

NEW COULONOMETRY METHODS FOR THE DETERMINATION OF THE REFINERY WASTE CHEMICAL COMPOSITION

Al Majidi Mohammed Idaan Hassan¹, Ischenko A.A.²

*University Babylon, College of Science for woman, Iraq
Moscow Lomonosov State University of Fine Chemical Technologies,
Moscow, Russia*

Organic sulfur compounds are natural components of crude oil. The presence of these compounds is undesirable as they cause corrosion of equipment and contaminate the atmosphere during combustion. Sulfur compounds poison expensive catalysts and refining, releasing sulfur oxides into the atmosphere when burned, create environmental problems. Determination of sulfur in petroleum products, along with some other elements present in the oil, the content of which depends on the quality and value as a source of oil and oil product, is a task that requires the development of modern methods to solve the problem.

This thesis proposed a method for the quantitative analysis of petroleum and petroleum waste, including refinery sludges, based on the coulometry method. The methods of determining the total amount of sulfur in the waste oil and the amount of hydrocarbons in the viscous oil waste were developed. K. Fischer method is adapted for the determination of water in viscous oil waste.

ОПТИМИЗАЦИЯ СОСТАВА СЫРЬЯ НА УСТАНОВКЕ ПОЛУЧЕНИЯ ОЛЕФИНОВ, ПРИГОДНЫХ ДЛЯ ПРОИЗВОДСТВА ЛИНЕЙНЫХ АЛКИЛБЕНЗОЛОВ

Иванчина Э.Д.¹, Ивашкина Е.Н.¹, Францина Е.В.¹, Платонов В.В.¹,
Козлов И.А.², Андреев А.Б.²

¹Национальный исследовательский Томский политехнический университет,
Россия, 634050, Томск, проспект Ленина, 30,
e-mail: ivashkinaen@tpu.ru

²ООО «ПО «Киришинефтеоргсинтез», Кириши

Лимитирующей стадией производства линейных алкилбензолов (ЛАБ) является процесс дегидрирования узкой фракции n-парафинов C₁₀–C₁₃, поскольку на данном этапе происходит образование побочных продуктов – диолефинов, изопарафинов, циклопарафинов, которые способствуют образованию коксогенных структур на поверхности платиносодержащих катализаторов дегидрирования. Состав перерабатываемого сырья оказывает непосредственное влияние на выход и качество получаемых ЛАБ, а также на скорость накопления кокса на катализаторе, что обуславливает необходимость проведения исследований процесса дегидрирования при условии переработки различного типа сырья, компоненты которого имеют различную реакционную способность в отношении целевой реакции.

Известно, что с ростом числа атомов углерода в молекуле парафина увеличивается его реакционная способность в реакциях дегидрирования. В связи с этим подбор оптимального состава сырья для процесса получения олефинов позволит проводить процесс при более «мягких» условиях и увеличить выработку целевого продукта – ЛАБ.

Одним из критериев оптимизации сырья выступает содержание тридекана в сырьевой смеси. В промышленных условиях концентрация тридекана в сырье колеблется в пределах от 20 до 25 % мас.

При проведении прогнозного расчета показателей работы установки с использованием компьютерной моделирующей системы, созданной на основе математических моделей отдельных стадий производства линейных алкилбензолов [1] в качестве исходных данных были взяты три модельных состава сырья с содержанием C₁₃-компонента 30, 40, 50 % мас. соответственно.

СД-13

На рис. 1. приведены результаты прогнозных расчетов, а именно показано влияние концентрации $C_{13}H_{28}$ на входную температуру в реактор дегидрирования, которая обеспечивает концентрацию олефинов в продуктовой смеси реактора на уровне 9,15 % мас.

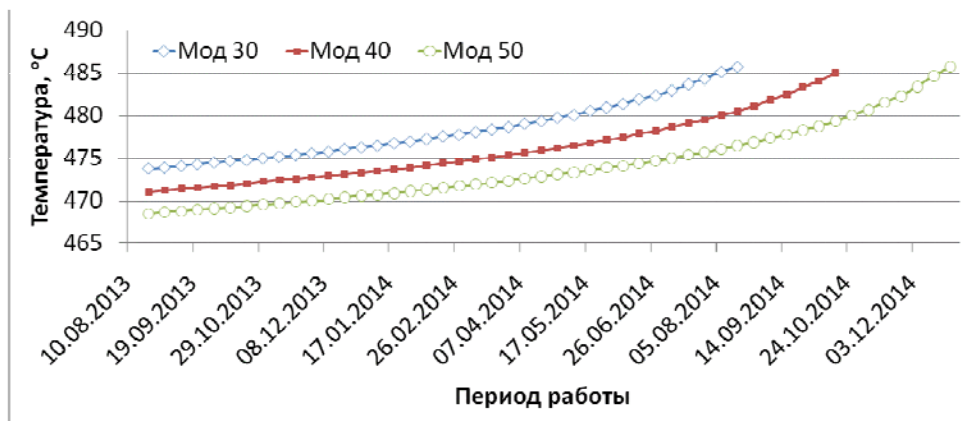


Рисунок 1. График роста температуры на входе в реактор дегидрирования в зависимости от содержания $C_{13}H_{28}$ в сырье: Мод.30, Мод.40, Мод. 50 – условное обозначение

Компьютерная моделирующая система, в основу которой положено математическое описание в виде уравнений материального и теплового балансов реакторов дегидрирования, гидрирования и алкилирования, дополненных функциями изменения активности катализаторов от концентрации дезактивирующих веществ, позволила оценить влияние концентрации C_{13} -компонента в сырье на режимы работы реактора дегидрирования при полном использовании ресурса катализатора. Прогнозный расчет работы реакторного блока на различном типе сырья (Мод.30 и Мод.40) с заданной датой окончания рабочего цикла (03.02.2014 г. – 370 суток) показал, что температура на входе в реактор дегидрирования для сырья с содержанием $C_{13}H_{28}$ 40 % мас. меньше, чем для сырья с содержанием тридекана 30 % мас. Это обусловлено большей реакционной способностью тридекана в реакциях дегидрирования по сравнению с другими компонентами сырьевой смеси. В связи с чем, необходимо поддерживать менее «жесткие» условия для полного использования ресурса катализатора к концу рабочего цикла.

Литература

- [1] Frantsina E.V., Ivashkina E.N., Ivanchina E.D., Romanovsky R.V. Chemical Engineering Journal. 2014. Vol. 238. p. 129-139.

КОНВЕРСИЯ ЭТАНОЛА В ДИВИНИЛ – НОВЫЙ ВИТОК РАЗВИТИЯ

Илолов А.М., Талышинский Р.М., Третьяков В.Ф., Хаджиев С.Н.

Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН, Москва

Процесс каталитического одностадийного превращения этанола в дивинил, заявленное Ипатьевым в начале прошлого века, реализованное Лебедевым в 30-ых годах, механизм которого был изучен Гориним, до 1980 года полвека оставался актуальным до вытеснения его процессами пиролиза нефти и дегидрированием бутан-бутиленовых фракций. В настоящее время, когда намечается тенденция исчерпания нефти, реакция



снова оказалась в центре внимания исследователей, поскольку этанол сегодня приобретает черты возобновляемого альтернативного сырья. Основными проблемами, которые необходимо решить для обеспечения конкурентной способности этого каталитического процесса являются его производительность, селективность, длительность реакционного цикла без регенерации катализатора, прочность и стабильность последнего.

На основании анализа процесса получения дивинила из этанола можно отметить, что в настоящее время имеются две промышленные конкурентные каталитические композиции, промотированные оксидами щелочных металлов, одна из которых включает оксиды цинка и алюминия, а вторая – оксиды магния и кремния. Они обладают примерно одинаковой селективностью каталитического действия.

Нами синтезирован усовершенствованный катализатор на основе оксидов цинка и алюминия, в котором изменена форма оксида алюминия с α на γ , благодаря чему возросла удельная каталитическая активность $\text{ZnO}/\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$ и появилась возможность инициирования процесса пероксидом водорода в связи со снижением времени контакта и увеличением объемной скорости реакционного потока. Установлено, что при равных выходах дивинила за проход 20 % на пропущенный этанол и идентичных селективностях целевой реакции от теории 80 %, катализатор на основе $\text{ZnO}/\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$ в инициированном пероксидом водорода процессе втрое превышает производительность промышленного катализатора К-64, включающего в своем составе систему

СД-14

MgO-SiO₂. При этом время реакционного цикла без регенерации для инициированного процесса составляет не менее 200 ч, тогда как снижение активности катализатора К-64 начинает проявляться после 8-10 ч работы. Попытка инициировать процесс превращения этанола в дивинил на К-64 не дала положительного эффекта, по-видимому, в связи с низкой объемной скоростью $LHSV < 1,5 \text{ ч}^{-1}$, когда оптимальная объемная скорость при работе на катализаторе типа ZnO/ γ -Al₂O₃ составляет не менее 3 ч^{-1} .

Изучены закономерности процесса и предложена полная научно обоснованная кинетическая модель, включающая кинетические уравнения и стадийную схему по ключевым маршрутам. Предложенная модель позволила управлять селективностью и обнаружить вклад в образование дивинила, наряду с классическим механизмом его образования через ацетальдегид (80 % от селективности), положительное влияние этилена и бутиленов (20 % от селективности) при расширении температурного интервала исследования от 350 до 430 °С.

Таким образом, с применением в качестве инициатора пероксида водорода на усовершенствованном катализаторе ZnO/ γ -Al₂O₃ возникает возможность нового витка развития в конверсии этанола в дивинил.

КОМПЛЕКСНЫЙ ПОДХОД К ПОВЫШЕНИЮ РЕСУРСОЭФФЕКТИВНОСТИ ПРОИЗВОДСТВА ТОВАРНЫХ БЕНЗИНОВ

Киргина М.В.¹, Иванчина Э.Д.¹, Чеканцев Н.В.¹, Молотов К.В.²

¹Томский политехнический университет, Томск, пр. Ленина, д. 30,
mkirgina@gmail.com

²ООО «ПО «КИРИШИНЕФТЕОРГСИНТЕЗ», Кириши

Задача повышения ресурсоэффективности переработки бензиновой фракции нефти с целью получения моторных топлив является актуальной для любого нефтеперерабатывающего предприятия. Вместе с тем процессы производства моторных топлив являются крайне сложными для оптимизации, что обусловлено рядом факторов: многостадийностью технологии; изменяющимся составом сырья и активностью катализаторов, применяемых на технологических стадиях получения компонентов моторных топлив; неаддитивностью физико-химических свойств товарных бензинов. Решение подобных многофакторных и многокритериальных задач оптимизации наиболее эффективно может быть выполнено с использованием метода математического моделирования.

На кафедре Химической технологии топлива и химической кибернетики ТПУ разработан комплексный подход к повышению ресурсоэффективности процессов производства товарных бензинов и создана моделирующая система, состоящая из следующих блоков: блок автоматизированной обработки данных хроматографического анализа; блок моделирования процесса каталитического риформинга бензинов; блок моделирования процесса каталитического изомеризации пентан-гексановой фракции; блок расчета рецептур смешения бензинов.

Модули риформинга и изомеризации базируются на нестационарных кинетических моделях данных процессов, учитывают влияния состава и объема перерабатываемого сырья, а также изменение активности применяемых катализаторов. Расчет рецептур смешения товарных бензинов осуществляется с учетом возникающих между углеводородами межмолекулярных взаимодействий. Все это позволяет более точно рассчитывать детонационные характеристики бензинов, чутко реагировать на изменение состава сырья, варьировать рецептуры смешения и выработать рекомендации по

СД-15

вовлечению в компаундирование различного по составу сырья (рифформаты и изомеризаты состава I и II в таблице).

С использованием разработанной комплексной моделирующей системы была проведена оптимизация процесса компаундирования товарных бензинов на предприятии ООО «ПО «КИРИШИНЕФТЕОРГСИНТЕЗ».

Таблица. Рецептуры приготовления бензинов класса ЕВРО-3 и выше

ПОТОКИ	Регуляр-92		Премиум-95		Супер-98	
	I	II	I	II	I	II
Содержание компонентов в товарном бензине, % мас.						
Риформат №I	44	–	44	–	44	–
Риформат №II	–	38	–	38	–	38
Изомеризат №I	44	–	38	–	30	–
Изомеризат №II	–	46	–	38	–	27
Изопентан	10	13	10	14	12	20
МТБЭ	2	3	8	10	14	15

Как видно из таблицы, рецептуры приготовления бензина при использовании рифформатов и изомеризатов состава I и II различаются. Так, например, при использовании сырья состава I требуется меньшее количество изомеризата или изопентана что позволит производить большее количество высококачественного продукта.

Таким образом, учет состава вовлекаемых потоков и неаддитивности смешения позволяет повысить выход процесса приготовления товарных бензинов на величину Δ , где Δ – добавка за счет прогноза расхода потоков и октановых чисел продукта на технологических стадиях получения углеводородных потоков смешения. Вариативность технологических режимов установок рифформинга и изомеризации обусловлена изменением состава перерабатываемого сырья и активности катализаторов и определяет величину Δ в процессе приготовления моторных топлив.

Уточнение рецептуры приготовления бензина в зависимости от состава вовлекаемых в смешение потоков, во избежание перерасхода высококачественных и дорогостоящих компонентов, позволяет повысить ресурсоэффективность процесса.

Литература

[1] Киргина М.В., Иванчина Э.Д., *Нефтепереработка и нефтехимия*. 2012, 4, 3-8.

ПОЛУЧЕНИЕ ВОДОРОДСОДЕРЖАЩЕГО ГАЗА ПУТЕМ ВОЗДЕЙСТВИЯ СВЧ-ИЗЛУЧЕНИЯ НА ОРГАНИЧЕСКИЕ СУБСТРАТЫ

Константинов Г.И., Чистяков А.В., Курдюмов С.С.,
Передерий М.А., Цодиков М.В.

*Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН, Москва,
e-mail: konstantinov@ips.ac.ru*

В последнее время внимание исследователей все больше обращается на возможность применения различных физических методов, в том числе сверхвысокочастотного излучения для улучшения или достижения новых оригинальных свойств веществ или параметров химических процессов. В частности, под воздействием СВЧ-излучения проводится регенерация катализаторов, уменьшение вязкости тяжелых нефтей, извлечение углеводородов из нефтяных песков и др.

В настоящей работе представлены результаты по изучению закономерностей превращения тяжелых нефтяных продуктов (гудрон, пек, деасфальтизат) в смеси с углеродным сорбентом, а также термодинамически устойчивого соединения как метана в водородсодержащий газ при воздействии СВЧ-энергии.

Используемые сорбенты обладают высоким коэффициентом поглощения СВЧ энергии, при этом их значение тангенса угла диэлектрических потерь на несколько порядков превышает этот показатель при облучении многих других органических субстратов, что обеспечивает стимулирование образования нестационарных пробоев в порах сорбентов, выступающих в роли псевдоконденсаторов, приводящих к образованию плазмы.

При проведении сравнительных экспериментов по изучению влияния СВЧ-воздействия и традиционного конвективного нагрева на конверсию гудрона было установлено, что при СВЧ-воздействии динамика процесса нагрева образца протекает значительно интенсивнее. Конверсия гудрона при СВЧ-стимулировании существенно выше, чем при использовании традиционного конвективного нагрева (~99% против ~60%), а также при применении СВЧ-облучения в процессе выделяется большее количество водорода.

При проведении серии последовательных опытов по переработке пека (нефтепродукты с $T_{\text{кип}} > 550 \text{ }^\circ\text{C}$) при воздействии электромагнитного поля была

СД-16

установлена возможность получения водородсодержащего газа. Так же была установлена возможность концентрирования металлов, содержащихся в исходном пеке, на УС. По окончании опытов концентрация металлов увеличивается на порядок по сравнению с их содержанием в исходном сырье (пек).

В ходе сравнительных опытов по изучению влияния СВЧ-энергии и традиционного конвективного нагрева на конверсию пека было установлено, что в условиях конвективного нагрева образуется только жидкий продукт, аналогичный по составу исходному пеку. В условиях СВЧ-стимулирования удалось достигнуть выхода дополнительного количества водорода и легких углеводородов C_1-C_5 .

С целью подтверждения возможности переработки тяжелых нефтяных остатков во фракции легких углеводородов и водород была проведена серия опытов по разложению индивидуальных углеводородов, представляющие собой различные классы соединений. На основе полученных результатов было продемонстрировано, что для широкого ряда модельных соединений при воздействии на них СВЧ-излучения действительно преобладает крекинг C-H связи, что обуславливает повышенный выход водорода, в сравнении с традиционным конвективным нагревом, где доминирует крекинг C-C связи.

Также в рамках работы по изучению влияния СВЧ-излучения на превращение органических субстратов различного класса была проведена серия опытов по превращению метана. Было установлено, что конверсия метана увеличивается со степенью его разбавления инертным газом, Ar, и наиболее оптимальным соотношением является $CH_4 : Ar = 50\%об. : 50\%об.$

РАЗРАБОТКА ТЕХНИЧЕСКИХ ПРОЕКТОВ РЕАКТОРОВ ПО ОБЪЕКТУ «УСТАНОВКА ГИДРООЧИСТКИ ДИЗЕЛЬНЫХ ТОПЛИВ» НА ОАО «АНХК»

Копарчук А.В., Аносова Л.И., Смоличева О.Г.

ОАО «ИркутскНИИхиммаш, 664074, Иркутск, ул. Академика Курчатова, 3,
Россия, E-mail: himmash@irk.ru

С 2007 года на территории РФ введена обязательная сертификация автотранспортных средств на соответствие экологическим стандартам. В России действует Технический Регламент (ТР) «О требованиях к выбросам автомобильной техникой, выпускаемой в обращение на территории РФ, вредных (загрязняющих) веществ».

В целях удовлетворения растущего спроса на высококачественное дизельное топливо в Иркутской области и ближайших с ней регионов Сибири и Дальнего Востока, ОАО «АНХК» планирует строительство на территории нефтеперерабатывающего завода новой установки гидроочистки дизельного топлива.

Установка гидроочистки и депарафинизации дизельного топлива предназначена для переработки 4 млн. тонн сырья в год с целью получения дизельного топлива. Основным оборудованием этой установки являются четыре реактора, которые и определяют экономическую эффективность и качество существующего топлива.

ОАО НК «РОСНЕФТЬ», в состав которой входит ОАО «АНХК», планирует перейти на выпуск дизельных топлив стандарта *Евро-5*, начиная с 2015 года.

Разработанные реакторы входят в состав установок, состоящих из двух параллельных технологических линий: первый (Поток А) предназначен для производства только «*летнего*» дизтоплива марки *Евро-5*, а на втором (Поток Б) может производиться как «*летнее*» дизтопливо марки *Евро-5*, так и «*зимнее*» дизельное топливо *Евро-5* трех сортов:

- I сорт с температурой помутнения минус 34 °С;
- II сорт с температурой помутнения минус 28 °С;
- III сорт с температурой помутнения минус 22 °С.

На каждом технологическом потоке установлено по два параллельно работающих реактора:

СД-17

- поз. Р-101 (1,2) на Потоке А;
- поз. Р-201 (1,2) на Потоке Б.

Реакторы являются главными аппаратами и определяют качество получаемого дизельного топлива и экономическую эффективность установок.

Каждый из реакторов представляет собой вертикальный аппарат высокого давления колонного типа. Корпус реактора внутренним диаметром 3400 мм и с толщиной стенки 130 мм выполнен из хромомолибденовой стали в ковано-сварном исполнении.

Внутренняя поверхность корпусов реакторов и штуцеров защищена от агрессивного воздействия рабочей среды коррозионностойкой наплавкой с низким содержанием углерода (не более 0,5%).

Внутри реакторов по высоте установлены неподвижные внутренние устройства (испарители, распределительные и сборные тарелки, камеры смешения, катализаторные решетки и выпускной коллектор). На катализаторных решетках размещается высокоактивный катализатор.

Аналогов по конструктивному и материальному исполнению реакторов, имеющие уникальные узлы крепления внутренних устройств, а также по производительности в отечественной практике нет.

Впервые такие крупнотоннажные аппараты высокого давления были разработаны специалистами ОАО «ИркутскНИИхиммаш» по отечественным нормативным документам с использованием международного стандарта ASME.

ОАО «ИркутскНИИхиммаш» является головной специализированной организацией в России в области проектирования сосудов высокого давления. При проведении расчетов специалистами ОАО «ИркутскНИИхиммаш» отдельных элементов

аппаратов на прочность, были разработаны специальные инженерные методики, в частности, для расчёта контактного давления от действия коррозионностойкой наплавки при высокой температуре на стенку корпуса



реактора, а также для оценки возможности использования сварочного материала типа «ИНКОНЕЛЬ».

Авторами технических проектов решена важная задача логистики – доставки реакторов в полностью собранном виде с завода – изготовителя на НПЗ ОАО «АНХК».

Транспортирование вышеуказанных крупнотоннажных реакторов в полностью собранном виде (без выполнения сварочных работ на монтаже) обеспечивается с использованием специально предназначенного для этого подвижного состава.

Для максимального уменьшения габаритных размеров и массы реакторов авторами проекта ОАО «ИркутскНИИхиммаш» было принято решение выполнить основные детали корпусов из высокопрочной стали, выпускаемой по международному стандарту ASME на единственном в России заводе. Эта сталь предназначена для изготовления сосудов, работающих под высоким давлением и высокой температуре и по своему химическому составу аналогична отечественной стали, но имеет более высокие механические свойства.

Отливка поковок была выполнена на отечественном заводе «СпецСталь»



г. Колпино, с учетом требований предусмотренных техническими проектами (по качеству материала, сварке, объемам контроля и т.п.). При конструировании в случае расхождений требований в отечественных и зарубежных стандартах принимались наиболее жесткие требования.

В сентябре 2013 г. четыре уникальных реактора, изготовленные предприятиями – изготовителями ОАО «Ижорские заводы» (г. С-Петербург) и ОАО «Уралхиммаш» (г. Екатеринбург), доставлены на территорию строящейся установки гидроочистки дизельных топлив НПЗ ОАО «АНХК», смонтированы и установлены в проектное положение на месте их эксплуатации. Внутри реакторов завершена установка внутренних устройств (испарителей, распределительных и сборных тарелок, камер смещения, катализаторных решеток).

ИССЛЕДОВАНИЕ СОСТАВА И СТРУКТУРНЫХ СВОЙСТВ ЧАСТИЧНО ОТРАБОТАННОГО ПЛАТИНА-РЕНИЕВОГО КАТАЛИЗАТОРА НА УСТАНОВКЕ РИФОРМИНГА НА АЧИНСКОМ НПЗ

Кузнецов П.Н.^{1,*}, Кузнецова Л.И.¹, Казбанова А.В.¹, Твердохлебов В.П.²

¹Институт химии и химической технологии СО РАН, Красноярск

*E-mail: kuznetsov-petr@rambler.ru

²Институт нефти и газа Сибирского федерального университета,
Красноярск

Изучено изменение состава, структурных и технических свойств частично отработанного платина-рениевого катализатора R-98 ЮОП после четырех циклов регенерации в течение 5 лет эксплуатации на установке риформинга ЛК-6Ус на ОАО «Ачинский НПЗ» (компания Роснефть). Исследования проводили с пробами катализатора, отобранными из трех последовательно соединенных реакторов установки после выжиг коксовых отложений.

Методами пробирного химического и рентгеноспектрального анализа, атомной абсорбции, атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно-связанной плазмой, энергодисперсионного микроанализа на сканирующем электронном микроскопе определено содержание в пробах катализатора активных компонентов и отложений металлов и углерода. Установлено, что содержание платины во всех пробах отработанного катализатора практически соответствовало содержанию в свежем катализаторе (0.24 мас. %), содержание рения было несколько меньше (0,20-0,21 мас. %), чем в свежем (0,23 мас. %). Обнаружено значительное уменьшение содержания хлора (до 0.42 %, т.е. более, чем в два раза) в пробе катализатора из последнего реактора Р-204 по сравнению с другими пробами (0.9-1.0 %). В существенном количестве в отработанном катализаторе обнаружены примеси соединений железа (особенно в пробе из последнего реактора, 0,3 %), меди, натрия и углерода (до 1 %). При энергодисперсионном микроанализе отмечена неоднородность распределения платины, отложений металлов и кокса по поверхности катализатора.

По данным дифференциальной сканирующей калориметрии с синхронным масс-спектрометрическим анализом газов, основная часть коксовых отложений в пробах из первых двух реакторов Р-202 и Р-203 выгорала лишь при

повышенной температуре (до 600 °С). При этом не наблюдалось образования воды, что указывает на высококонденсированный характер «кокса», который отлагался на поверхности кислотного носителя, по-видимому, вдали от металлических центров.

Методом полнопрофильного рентгенофазового анализа установлено, что носитель отработанного катализатора, как и свежего, представлен нанодисперсным η - Al_2O_3 (возможно γ - Al_2O_3). Размер кристаллитов для свежего катализатора составлял 5.1 нм, для отработанного возрастал до 5.5-5.8 нм. В катализаторе из среднего реактора Р-203 обнаружены примеси корунда α - Al_2O_3 в количестве до 3 %. В последнем реакторе в существенном количестве присутствовал хорошо окристаллизованный оксид железа α - Fe_2O_3 в количестве 0,3 мас. %. Обосновано предположение, что присутствие корунда в отработанном катализаторе может быть связано с частичным фазовым переходом оксидного носителя, который имел место в локальных участках катализатора в ходе окислительной регенерации из-за неконтролируемого значительного повышения температуры. Загрязнение примесями железа, меди и других металлов, по-видимому, вызвано коррозией оборудования под действием агрессивной среды, содержащей пары воды и хлористые соединения.

По данным низкотемпературной адсорбции азота, в ходе эксплуатации величина удельной поверхности катализатора уменьшилась от 209 м²/г до 170-175 м²/г, средний диаметр пор увеличился от 7.2 нм до 8.3-8.5 нм, средний размер частиц от 7.8 нм до 8.9-9.4 нм.

Таким образом, в результате физико-химического обследования установлено, что в ходе эксплуатации платина-рениевого катализатора на установке риформинга ОАО «АНПЗ» и четырех циклов регенерации происходило заметное изменение его состава и структурных свойств, сопровождаемое уменьшением эффективности каталитического действия. В различных реакторах факторы дезактивации имели разную природу.

ПОЛУЧЕНИЕ НАФТИЛА ИЗ ЛЕГКОГО ГАЗОЙЛЯ КАТАЛИТИЧЕСКОГО КРЕКИНГА

Куликов А.Б., Мишин Н.Н., Максимов А.Л., Герзелиев И.М.

*Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН,
119991, Москва, Ленинский проспект, д. 29, E-mail: akulikov@ips.ac.ru*

В настоящее время нафтил (ТУ 38.001281-44 с изм. 1-4), разработанный для жидкостных ракетных двигателей, является основным штатным топливом для пилотируемой космонавтики и рассматривается в качестве основного для проектируемой ракетно-космической техники благодаря сочетанию таких характеристик как высокие энергосодержание в расчете на 1 кг топлива, плотность, термо- и окислительная стабильность [1]. К 2016 году в связи с определенными проблемами, связанными с производством топлива Т-1пп, нафтил может стать основным углеводородным топливом, которое будет использоваться в пилотируемой космонавтике. Министерство обороны РФ также планирует использовать нафтил в качестве основного топлива для ракетной техники, использующей жидкостные двигатели.

Традиционно, нафтил производился с использованием уникальных по составу керосиновых фракций высоконафтеновой Троицко-Анастасьевской нефти 4 горизонта с применением гидропроцессов, однако в настоящее время запасы этой нефти практически исчерпаны, что привело к поиску нового сырья и созданию технологии производства топлива с использованием высокоароматичных и высокосернистых газойлей каталитического крекинга, прежде всего легкого газойля каталитического крекинга (ЛГКК) с высоким содержанием ароматических соединений (65-75 %). Технология требует больших давлений (до 30 МПа) и использования специальных приемов для контроля температурного режима процесса гидрирования высокоароматического сырья (разбавление специально подобранными дизельными фракциями, введение холодного сырья в межреакторное пространство). Для достижения высокой теплоты сгорания процесс гидрирования необходимо сочетать с гидрокрекингом образующихся нафтенов. Дальнейшее совершенствование технологии требует как снижения давления в процессе гидрирования, так и подбора ЛГКК, состав которого позволил бы получать целевой продукт с необходимым сочетанием показателей (плотность,

теплота сгорания) без разбавления и перевода реакции в режим частичного гидрокрекинга.

В настоящей работе показано, что для получения нафтила в качестве исходного сырья может быть использован ЛГКК с содержанием моно-, ди- и три- и выше ароматических углеводородов 24,2, 16,3 и 2,2 %, соответственно при содержании серы 0,35 % ($T_{н.к.}=165\text{ }^{\circ}\text{C}$; $T_{к.к.}=375\text{ }^{\circ}\text{C}$; плотность $0,878\text{ г/см}^3$, температура начала кристаллизации минус $5\text{ }^{\circ}\text{C}$). Процессы гидрооблагораживания ЛГКК проводили на микропилотной установке проточного типа с неподвижным слоем катализатора, в качестве катализатора использовали НВС-А (ТУ 2177-035-46693103-2007), объемная скорость подачи сырья составляла $0,2\text{-}0,3\text{ ч}^{-1}$, температура $340\text{-}380\text{ }^{\circ}\text{C}$, давление водорода $20\text{-}22\text{ МПа}$, объемное соотношение водород : сырьё = $1200 : 1$.

На первой стадии был получен гидрогенизат, из которого после защелачивания, промывания дистиллированной водой и удаления ее следов с использованием молекулярных сит путем дистилляции была выделена целевая фракция (нафтил), выкипающая в пределах $195\text{-}270\text{ }^{\circ}\text{C}$. Содержание серы в ней составило 2 ppm; ароматические углеводороды в полученном продукте не обнаружены. Температура начала кристаллизации нафтила составляет минус $61\text{ }^{\circ}\text{C}$, низшая удельная теплота сгорания достигает величины 43112 кДж/кг , плотность при $20\text{ }^{\circ}\text{C}$ равна $0,833\text{ кг/м}^3$. Фракционный состав целевой фракции по своим показателям полностью соответствует требованиям на нафтил по ТУ 38.001281-44 с изм. 1-4. Легкая (до $195\text{ }^{\circ}\text{C}$) и тяжелая (выше $270\text{ }^{\circ}\text{C}$) нецелевые фракции гидрогенизата могут быть использованы для компаундирования в качестве компонентов для получения автобензинов и высококачественного дизельного топлива.

Таким образом, показано, что для получения нафтила из ЛГКК с содержанием ароматических соединений до 40 % возможным является проведения процесса при существенно более низких, чем в промышленности, давлениях ($20\text{-}22\text{ МПа}$).

В работе использовано оборудование Центра коллективного пользования научным оборудованием «Новые нефтехимические процессы, полимерные композиты и адгезивы».

Литература

[1] А.И. Ёлшин, Ф.И. Сердюк, В.П. Томин и др., *Мир нефтепродуктов*, 2012, **10**, 11.

КАТАЛИЗАТОР СЕЛЕКТИВНОГО ГИДРИРОВАНИЯ МЕТИЛАЦЕТИЛЕНА И ПРОПАДИЕНА В ПРОПАН-ПРОПИЛЕНОВОЙ ФРАКЦИИ НА ОСНОВЕ ВЫСОКОПОРИСТОГО ЯЧЕИСТОГО НОСИТЕЛЯ

Ласкин А.И.¹, Борецкая А.В.¹, Ильясов И.Р.¹, Шатилов В.М.², Ламберов А.А.¹

¹Казанский (Приволжский) федеральный университет, Казань,
ул. Кремлевская, д. 29/1, artemka166@mail.ru

²ОАО «Нижнекамскнефтехим», Нижнекамск

Применяемые в настоящее время в промышленных процессах селективного гидрирования ацетиленовых и диеновых углеводородов зернистые палладиевые катализаторы на основе оксида алюминия с нерегулярным слоем в виде сфер, цилиндров или других геометрических форм характеризуются неудовлетворительными тепло- и массопереносом в катализаторном слое. Плохая теплопроводность неорганического носителя, обуславливающая формирование локальных перегревов в реакторе, также как и диффузионные ограничения реагентов внутри зерна катализатора, приводят к ухудшению показателей работы катализатора в результате протекания побочных реакций глубокого гидрирования ацетиленовых и диеновых углеводородов до алканов и процессов олигомеризации, приводящих к снижению селективности по основному компоненту и ускоренной дезактивации катализатора соответственно.

В данной работе в качестве перспективного носителя для катализатора селективного гидрирования метилацетилена и пропадиена в пропан-пропиленовой фракции был выбран композиционный высокопористый ячеистый материал на основе никеля (ВПЯМ), представляющий собой сетчато-ячеистую структуру с размером ячеек 2 мм, сформированный никелевыми перемычками шириной 200 мкм, на которых закреплен слой $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ толщиной 20 мкм, удельная поверхность которого равна $319 \text{ м}^2/\text{г}$, общий порометрический объем $0,135 \text{ см}^3/\text{г}$. Методами ИК-спектроскопии адсорбированного монооксида углерода, хемосорбционного титрования СО, ТПВ водородом показано формирование на $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3/\text{ВПЯМ}$ восстановленных частиц палладия со средним диаметром равным 3,5 нм, характеризующихся узким диапазоном распределения частиц по размерам в отличие от нанесенных частиц активного компонента на традиционный $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, и высокой селективностью по пропилену до 90 % с низким количеством образующихся олигомеров.

СТРУКТУРИРОВАННЫЙ СТЕКЛОТКАННЫЙ КАТАЛИЗАТОР ДОЖИГА ОРГАНИЧЕСКИХ ПРИМЕСЕЙ В ОТХОДЯЩИХ ГАЗАХ

Лопатин С.А.¹, Цырульников П.Г.², Котолевич Ю.С.², Загоруйко А.Н.^{1,3}

¹Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, Новосибирск,
пр-т Академика Лаврентьева, 5

²Институт проблем переработки углеводородов СО РАН, Омск

³Томский политехнический университет, 634050, Томск, пр. Ленина, 30
e-mail: zagor@catalysis.ru

Дожиг токсичных органических примесей в отходящих газах промышленных предприятий и выхлопных газах двигателей внутреннего сгорания является важной природоохранной задачей. В последние годы интенсивно развиваются процессы дожига на основе катализаторов, использующих в качестве носителя стеклотканые материалы [1]. Такие катализаторы, в частности, успешно используются в промышленном процессе дожига органических примесей и СО [2], а также в других процессах [3].

Перспективным методом синтеза катализаторов является импульсный поверхностный термосинтез ИПТ [4] (рис. 1), заключающийся в том, что активный компонент на поверхности стекловолокнистого носителя формируется при взаимодействии прекурсора с органической топливной добавкой в условиях быстрого повышения температуры, что обеспечивает высокую дисперсность активных центров.



Рис. 1. Pt-содержащий катализатор ИК-12-С111, синтезированный методом ИПТ

В данной работе была разработана технология производства платинового катализатора дожига по этому методу. Экспериментальные исследования произведенного катализатора показали, что он обладает высокой активностью и высокой термостабильностью. В частности, показано, что он не снижает активности после прокалики при 700-750 °С, а также в ходе длительной работы при 500 °С. Данному катализатору была присвоена торговая марка ИК-12-С111.

В данной работе была разработана технология производства платинового катализатора дожига по этому методу. Экспериментальные исследования произведенного катализатора показали, что он обладает высокой активностью и высокой термостабильностью. В частности, показано, что он не снижает активности после прокалики при 700-750 °С, а также в ходе длительной работы при 500 °С. Данному катализатору была присвоена торговая марка ИК-12-С111.

Данный катализатор может производиться в виду картриджей, структурированных металлическими сетками [5,6] (рис. 2). Такие картриджи

СД-21

отличаются хорошей пространственной однородностью, низким гидравлическим сопротивлением и высокой эффективностью массообмена. Кроме того, их специфическая структура позволяет использовать их в загрязненных и запыленных реакционных потоках.



Рис. 2. Внешний вид картриджей на основе стеклотканых катализаторов

Кроме того, на их основе возможно формирование каталитических слоев любой конфигурации и любого размера [7-10], (рис. 3).

Катализатор ИК-12-С111 и каталитические картриджи на его основе могут использоваться для дожига СО, углеводородов и других вредных органических примесей в отходящих и факельных газах предприятий нефтепереработки и нефтехимии.



Рис. 3. Радиальный слой катализатора из призматических каталитических картриджей

Литература

- [1] В.С. Балжинимаев, Е.А. Паукштис, С.В. Ваняг, А.Р. Сукнев, А.Н. Загоруйко. *Catalysis Today*, 2010, **151**, 195.
- [2] А.Н. Загоруйко, С.А. Лопатин, Б.С. Бальжинимаев, Н.Р. Гильмутдинов, Г.Г. Сибэгатуллин, В.П. Погребцов, И.Ф. Назмиева. *Катализ в промышленности*, 2010, **2**, 28.
- [3] А.Н. Загоруйко, Б.С. Бальжинимаев. *Хим. Пром. Сегодня*, 2011, **2**, 2.
- [4] Ю. Котолевич, Е. Супрун, М. Шарафутдинов, П. Цырульников, А. Саланов, В. Гончаров, *Известия Высших учебных заведений. Физика*. 2011, **12/2**, 48.
- [5] Патент РФ на полезную модель № 66975, 2007.
- [6] Патент РФ на полезную модель № 101652, 2010.
- [7] Патент РФ на полезную модель № 124888, 2013.
- [8] Патент РФ на полезную модель № 124924, 2013.
- [9] Патент РФ на полезную модель № 124925, 2013.
- [10] Патент РФ на полезную модель № 125094, 2013.

БЛОЧНЫЕ ВАНАДИЙ-ОКСИДНЫЕ КАТАЛИЗАТОРЫ СЕЛЕКТИВНОГО ОКИСЛЕНИЯ СЕРОВОДОРОДА НА ОСНОВЕ СТЕКЛОТКАННЫХ НОСИТЕЛЕЙ

Микенин П.Е.¹, Цырульников П.Г.², Котолевич Ю.С.², Загоруйко А.Н.^{1,3}

¹Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, Новосибирск,
пр-т Академика Лаврентьева, 5

²Институт проблем переработки углеводородов СО РАН, Омск

³Томский политехнический университет, 634050, Томск, пр. Ленина, 30
e-mail: zagor@catalysis.ru

Процессы селективного окисления сероводорода в серу являются эффективным и экономичным средством доочистки хвостовых газов установок Клауса [1], перерабатывающих H_2S -содержащие кислые газы установок гидроочистки нефтяных фракций в элементарную серу. Существующие катализаторы для этого процесса, основанные на оксидах железа, отличаются высокой селективностью окисления, но недостаточной активностью в области относительно низких температур (ниже 200 °С).



Рис. 1. Внешний вид ванадиевого катализатора на стекловолокнистом носителе

Настоящая работа посвящена экспериментальным исследованиям катализаторов на основе пятиоксида ванадия, нанесенной на непористый стекловолокнистый носитель с поверхностным слоем пористого вторичного носителя (SiO_2), синтезированных методом импульсного поверхностного термосинтеза [2] (рис. 1).

Активность ванадиевых катализаторов растет с ростом содержания V_2O_5 . В этом плане эффективным решением является нанесение на базовый стекловолокнистый носитель вторичного слоя носителя из SiO_2 с развитой внутренней поверхностью, который позволяет наносить оксид ванадия в количествах до 10 % масс. (в пересчете на металл) и даже более.

Было показано, что такие катализаторы обладают высокой активностью в температурном интервале 170-200 °С, который является практически важным

СД-22

для установок доочистки хвостовых газов установок Клауса. При этом также наблюдаются приемлемая селективность окисления, а по итоговому выходу серы такие катализаторы превосходят традиционные железо-оксидные (рис. 2).

Важным свойством стекло-волоконистых катализаторов является их оригинальная геометрическая структура, обеспечивающая минимизацию внутри- и внешнEDIффузионных торможений протекающих реакций. Еще более важно, что исследованная в экспериментах каталитическая стеклоткань по своей структуре ничем не отличается от ткани, которую можно использовать в промышленном процессе. Это, с одной стороны, существенно упрощает масштабирование процесса, а с другой стороны, позволяет без потерь использовать на промышленном уровне наблюдаемую в экспериментах высокую активность в совокупности с низкими диффузионными торможениями. Стекловолоконистые катализаторы могут быть использованы в промышленных реакторах в виде структурированных картриджей [3,4], которые не только обеспечивают эффективную реализацию каталитического потенциала стеклотканых систем, но также отличаются весьма низким гидравлическим сопротивлением, кроме того, они могут быть использованы в загрязненных и запыленных реакционных потоках.

В целом, можно резюмировать, что предложенные катализаторы являются весьма перспективными для практического применения в процессах окисления сероводорода в серу.

Литература

- [1] А.Н. Загоруйко, В.В. Шинкарев, С.В. Ваняг, Г.А. Бухтиярова. *Каталлиз в промышленности*, 2008, спецвыпуск, 52.
- [2] Ю. Котолевич, Е. Супрун, М. Шарафутдинов, П. Цырульников, А. Саланов, В. Гончаров, *Известия Высших учебных заведений. Физика*. 2011, **12/2**, 48.
- [3] Патент РФ на полезную модель № 66975, 2007.
- [4] Патент РФ на полезную модель № 101652, 2010.

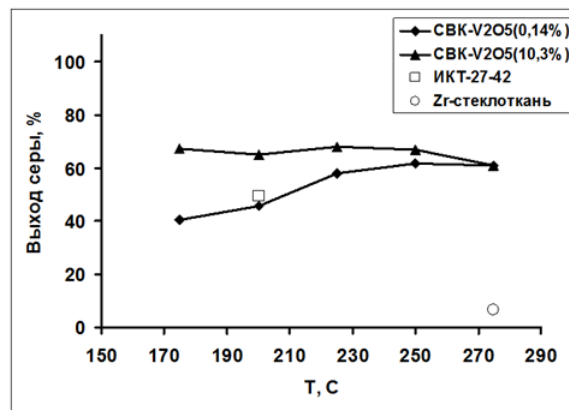


Рис. 2. Зависимость выхода серы от температуры для образцов с различным содержанием ванадия и промышленного Fe-оксидного катализатора ИК-27-42

ВЛИЯНИЕ ПРОМЕЖУТОЧНОГО УГЛЕРОДНОГО ПОКРЫТИЯ $NiW/C/Al_2O_3$ КАТАЛИЗАТОРОВ НА ИХ КАТАЛИТИЧЕСКУЮ АКТИВНОСТЬ В РЕАКЦИЯХ ГДС, ГДА И ГИД

Минаев П.П., Куликова М.С., Никульшин П.А., Пимерзин А.А.

*Самарский государственный технический университет, Самара,
ул. Молодогвардейская, 244, pavelpminaev@ya.ru*

Традиционно целевым назначением процесса гидроочистки является удаление сернистых соединений с целью получения экологически чистых моторных топлив либо подготовки сырья других процессов, при этом меньшее внимание уделяется удалению азотсодержащих соединений и полициклических ароматических углеводородов (ПАУ). Сегодня, когда одной из ключевых задач нефтеперерабатывающей промышленности России является увеличение глубины переработки нефти, содержание непредельных, азоторганических соединений и ПАУ в сырье установок гидроочистки будет возрастать с каждым годом.

Наибольшее количество работ в области создания катализаторов гидроочистки посвящено системам на основе молибдена. Это связано с более высокой гидрообессеривающей (ГДС) активностью $CoMo$ катализаторов, а также с более низкой стоимостью самого металла в сравнении с вольфрамом. Тем не менее, в последнее время катализаторы на основе вольфрама получают все большее внимание благодаря своим высоким гидрирующим свойствам, особенно актуальным не только при удалении ПАУ и непредельных углеводородов, но и при глубокой гидроочистке, где гидрирование ароматических колец алкилзамещенных дибензотиофенов является лимитирующим этапом удаления остаточной серы.

Целью работы являлось установление влияния промежуточного углеродного покрытия нанесенных $NiW/C/Al_2O_3$ катализаторов на состав и морфологию активной фазы, и их каталитические свойства в реакциях гидроочистки.

В работе был проведен синтез покрытых углеродом носителей $C/\gamma-Al_2O_3$ методом пиролиза смеси этиленгликоля и лимонной кислоты на $\gamma-Al_2O_3$ при температуре 600 °С в среде азота [1]. Полученные носители были охарактеризованы методами низкотемпературной адсорбции азота, ТПД- NH_3 ,

СД-23

РФА, ДТА и КР-спектроскопии. На основе полученных носителей была синтезирована серия катализаторов $NiW/C_x/Al_2O_3$, где $x = 1, 2, 5$ % масс. В качестве предшественников активной фазы использовались фосфорновольфрамовая гетерополикислота и цитрат никеля. Металлы вносили методом пропитки носителей по влагоемкости. Высушенные образцы сульфидировали смесью керосиновой фракции и диметилдисульфида в проточном реакторе. Полученные сульфидные образцы были охарактеризованы методами РФЭС, ПЭМ ВР и низкотемпературной адсорбции азота.

Каталитическое поведение синтезированных образцов изучали в реакциях гидрирования, ГДС и гидродеазотирования на модельной смеси, состоящей из дибензотиофена ($S = 1500$ ppm), нафталина (10 % масс.) и хинолина ($N = 500$ ppm) в условиях микрокаталитической установки проточного типа.

Было установлено, что использование покрытого углеродом оксида алюминия в качестве носителя NiW катализаторов приводит к увеличению их каталитической активности в реакциях ГДС, ГИД и ГДА. ПЭМ ВР было установлено, что присутствие промежуточного углеродного покрытия оказывает незначительное влияние на морфологию активной фазы. Однако рост каталитической активности хорошо согласуется с данными РФЭС о составе активной фазы. Присутствие углеродного покрытия на поверхности носителя приводит к значительному росту содержания NiWS фазы в катализаторе.

Работа выполнена в рамках базовой части Госзадания на 2014 год.

Литература

[1] P.A. Nikulshin, V.A. Salnikov, A.V. Mozhaev, P.P. Minaev, J. Catal. 2014, **309**, 386.

ПОВЫШЕНИЕ АКТИВНОСТИ NiW-КАТАЛИЗАТОРА МОДИФИКАЦИЕЙ МЕТАЛЛАМИ ПЛАТИНОВОЙ ГРУППЫ

Мишин Н.Н., Куликов А.Б., Максимов А.Л.

*Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева (ИНХС РАН)
119991, Москва, Ленинский проспект, дом 29
nikolya-mishin@yandex.ru*

Традиционные сульфидные Ni(Co)Mo и NiW катализаторы широко используются в процессах гидрооблагаривания. С ужесточением норм по загрязнению окружающей среды, возрастает потребность в увеличении активности и селективности данных катализаторов, в особенности с учетом вовлечения в переработку высокоароматичного сырья вторичных процессов: газойлей термического и каталитического крекинга, продуктов висбрекинга [1-3]. В этом случае на первый план выходит не только активность сульфидных катализаторов в гидрообессеривании (ГДС), но и гидродеароматизации. При этом необходимо учитывать, что сам процесс ГДС через механизм прямого гидрообессеривания для сырья вторичного происхождения из-за присутствия значительного количества диалкилзамещенных дибензотиофенов, протекает с низкой скоростью из-за стерических затруднений, а высокая степень ГДС может быть достигнута за счет предварительного гидрирования ароматических фрагментов серосодержащего соединения. Доля такого механизма обессеривания растет при модифицировании сульфидных катализаторов металлами платиновой группы. При этом наблюдается повышение активности катализаторов (на 10-20 %) в реакции ГДС 4,6-диметилдибензотиофена [4-7].

В данной работе исследовали влияние Pd и Ru при нанесении их на промышленный NiWS катализатор. Катализатор содержит Ni – 16,0 % масс., WO₃ – 30,6 % масс., S – 17,5 % масс. Площадь поверхности катализатора 103 м²/г. Средний диаметр пор равен 78,7 Å. Объем пор – 0,18 см³/г. Масса Pd и Ru составляла 0,5% от массы катализатора.

Катализаторы испытывали в проточном режиме. Условия проведения экспериментов: t = 260-380 °С, p = 5,0 МПа, загрузка катализатора 9 см³, расход сырья 4,5 мл/час, расход водорода 5,4 л/ч.

Активность катализаторов была исследована в реакции гидрирования модельной смеси, содержащей по массе 8,7 % 2-метилнафталина, 3,3 %

СД-24

фенантрена, 0,3 % бензотиофена и 1,1 % дибензотиофена в гексадекане. В ходе гидрирования было выявлено, что добавка Pd и Ru позволяет увеличить степень ГДС. Так при температуре 280 °С на катализаторе PdNiWS конверсия сераорганических соединений составляет 99,2 %, а для RuNiWS – 98,7 %, против 93,7 у исходного NiWS катализатора.

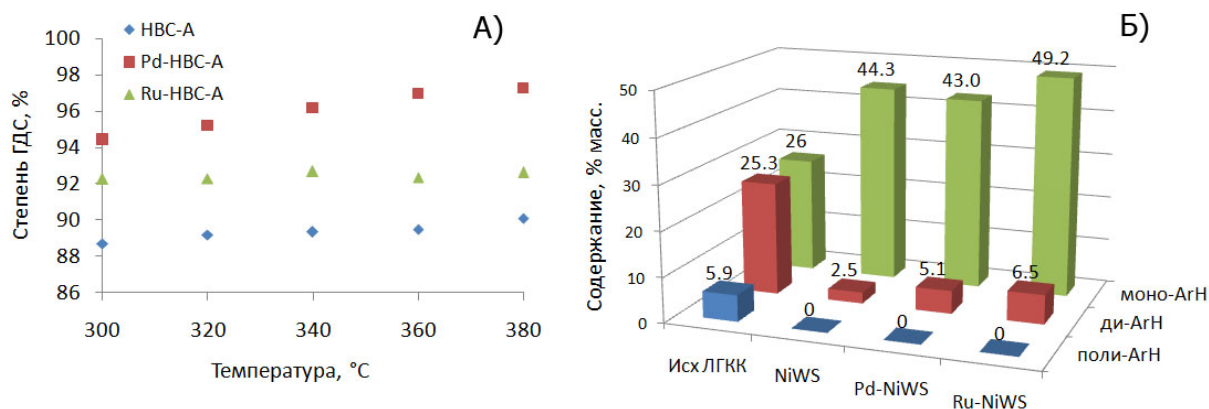


Рис. 1. Влияние Pd и Ru на а) степень ГДС ЛГКК б) содержание различных классов ароматических углеводородов после гидрирования при 320 °С

В результате гидрирования легкого газойля каталитического крекинга (ЛГКК) с содержанием серы 0,92 % масс. было показано, что добавка Pd и Ru увеличивает степень ГДС на 6-8 % (рис. 1а). При этом наблюдается 100 % конверсия полиароматических (три кольца и более) и 90 % конверсия диароматических УВ (рис. 1б).

Таким образом, модифицирование NiWS катализатора металлами платиновой группы позволяет повысить степень ГДС, несколько уменьшив активность в гидродеароматизации нафталинов.

Литература

- [1] M. Sanati, B. Harrysson, M. Faghihi et al, *Catalysis*, 2002, **16**, 1.
- [2] R.R. Chianelli, G. Berhault, B. Torreset et al., *Catalysis Today*, 2009, **147**, 275.
- [3] I.V. Babich, J.A. Moulijn, *Fuel*, 2003, **82**, 607.
- [4] F. Bataille, J.-L. Lemberon, P. Michaud et al., *Journal of Catalysis*, 2000, **191**, 409.
- [5] T. Klimova, P.M. Vara, I.P. Lee, *Catalysis Today*, 2010, **150**, 171.
- [6] A. Aguirre-Gutierrez, J.A. Montoya de la Fuentea, J.A. de los Reyesb et al., *Journal of molecular catalysis A: Chemical*, 2011, **346**, 12.
- [7] S. Pessayre, C. Geantet, R. Bacaud et al., *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2007, **46**, 3877.

ВЗАИМОСВЯЗЬ МОРФОЛОГИИ АКТИВНОЙ ФАЗЫ И ЕЕ КАТАЛИТИЧЕСКИХ СВОЙСТВ С ТИПОМ ИСПОЛЬЗУЕМОГО ПРОМОТОРА В $\text{Co}(\text{Ni})\text{Mo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ КАТАЛИЗАТОРАХ ГИДРООЧИСТКИ

Можяев А.В., Никульшин П.А., Пимерзин А.А.

ФГБОУ ВПО «Самарский государственный технический университет»
443100, Самара, ул. Молодогвардейская, 244
E-mail: aleks.mozhaev@gmail.com

Величина соотношения $\text{Co}(\text{Ni})/\text{Mo}$ определяет для традиционных катализаторов гидроочистки состав и относительное содержание частиц на поверхности носителя.

Целью данной работы являлось исследование влияние соотношения промотор/ Mo на морфологию активной фазы и каталитические свойства $\text{Co}(\text{Ni})(\text{ЛК})\text{-Co}_2\text{Mo}_{10}\text{ГПК}/\text{Al}_2\text{O}_3$ катализаторов гидроочистки.

Катализаторы были синтезированы на основе $\text{H}_6[\text{Co}_2\text{Mo}_{10}\text{O}_{38}\text{H}_4]$ ($\text{Co}_2\text{Mo}_{10}\text{ГПК}$), гидроксокарбоната кобальта (никеля) и лимонной кислоты необходимых концентраций методом пропитки по влагоемкости гранул $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, полученных из порошков компании SASOL, с последующей сушкой при 110°C в течение 5 ч. Мольное отношение $\text{Co}(\text{Ni})/(\text{Co}(\text{Ni})+\text{Mo})$ варьировали в пределах 0.17 – 0.45 при постоянном содержании Mo , равном 10 % мас. Полученные катализаторы исследованы методами низкотемпературной адсорбции азота, РФЭС, ПЭМ ВР. Каталитические свойства определены в реакции гидродесульфуризации дибензотиофена и 4,6-диметилдибензотиофена, гидроочистке дизельной фракции.

Найдено, что увеличение содержания промотора в катализаторах, синтезированных на основе $\text{Co}_2\text{Mo}_{10}\text{ГПК}$, приводит к одновременному возрастанию длины активной фазы и числа слоев MoS_2 в упаковке. Показано, что каталитическая активность с увеличением мольного отношения $\text{Co}(\text{Ni})/\text{Mo}$ проходит через максимальное значение, которому соответствует $\lambda \approx 0.35$, снижение активности при значениях λ более 0.35 обусловлено значительным уменьшением удельной поверхности, объема пор катализатора и содержания на поверхности $\text{Co}(\text{Ni})\text{MoS}$ фазы.

СД-25

Установлено, что с увеличением λ содержание CoMoS фазы в CoMo катализаторах проходит через максимум при 0.35 (рис. а), количество Co^{2+} и Co_9S_8 возрастает.

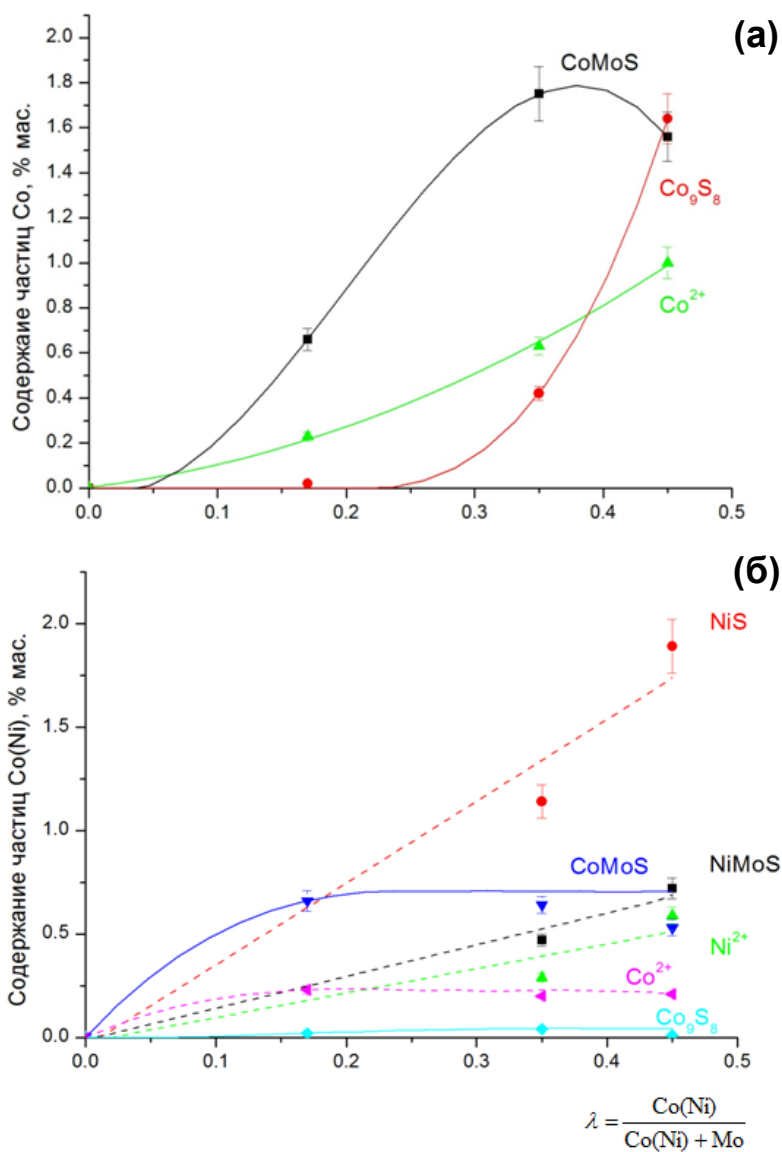


Рис. Содержание частиц Co и Ni на поверхности $\text{Co}_x(\text{ЛК})_{1.5x}\text{-Co}_2\text{Mo}_{10}\text{ГПК}/\text{Al}_2\text{O}_3$ (а) и $\text{Ni}_x(\text{ЛК})_{1.5x}\text{-Co}_2\text{Mo}_{10}\text{ГПК}/\text{Al}_2\text{O}_3$ (б) сульфидных катализаторах

В NiCoMo катализаторах с увеличением λ содержание Co частиц не изменяется, а содержание частиц оксидного Ni, NiS и NiMoS возрастает (рис. б).

ИЗУЧЕНИЕ 3D-СТРУКТУРИРОВАННЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ В ПРОЦЕССЕ ГИДРОПЕРЕРАБОТКИ ТЯЖЕЛОГО НЕФТЯНОГО СЫРЬЯ

Парунин П.Д.¹, Лысиков А.И.^{1,2}, Окунев А.Г.^{1,2}, Пархомчук Е.В.^{1,2},
Полухин А.В.¹, Семейкина В.С.¹

¹Новосибирский национальный исследовательский государственный университет, Новосибирск, ул. Пирогова, 2

²Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, Новосибирск, пр-т Академика Лаврентьева, 5

С развитием техногенных факторов человечества неуклонно растет и энергопотребление. Наибольший спрос приходится на моторные топлива – бензин и дизель, которые в свою очередь производятся из легкой нефти, содержащей малое количество примесей. Природные запасы сырья, обогащённые легкими нефтяными фракциями, уже практически исчерпаны, и необходимы технологии получения таких топлив из доступного сырья: остаточного и тяжелого углеводородного сырья. Как правило, в переработке углеводородного сырья существует 2 подхода [1]: метод коксования, и метод гидропереработки. Если ранее, когда природные залежи легких углеводородов казались неисчерпаемыми, методы коксования были экономически обоснованными и востребованными, то в настоящее время наиболее востребованными становятся методы гидропереработки тяжелых углеводородов, дающие наибольший выход легких фракций.

В каталитической гидропереработке тяжелых углеводородов применяются би- или триметаллические катализаторы на носителе с большой поверхностью [2]. Наиболее часто используют в качестве активных компонентов смеси металлов Со, Ni и Мо на носителе из оксида алюминия, реже могут использоваться Со и Мо в связке с W [3]. Важным параметром катализатора гидропереработки тяжелых углеводородов является его пористая структура, поскольку размеры перерабатываемых молекул нефти могут достигать нескольких нанометров. Диаметр пор должен быть не менее размера молекул, присутствующих в нефти, чтобы продвижение реагентов к активному компоненту катализатора не было затруднено. В данной работе был исследован процесс каталитической гидропереработки вязкой высокосернистой нефти с применением новых макропористых катализаторов.

СД-26

На лабораторной установке по гидропереработке тяжелых углеводородов (в режиме РИС) был проведен скрининг наиболее перспективных катализаторов (Таблица 1). Было протестировано 6 катализаторов при температурах 420 °С и 440 °С, давлении 150 атм. и нагрузках на катализатор 0,877 ч⁻¹ по углеводородному сырью и 790 ч⁻¹ по водороду.

Таблица 1. Испытанные катализаторы

1	Без катализатора
2	9% Al цеолит-ZSM-5
3	NiCoMo/сепиолит 1% P
4	NiCoMo/сепиолит 10% P
5	CoMo/Al ₂ O ₃ макропористый
6	CoMoNi/Al ₂ O ₃ макропористый
7	CoMoNi/Al ₂ O ₃ мезопористый

Установлено, что использование катализаторов в гидропереработке существенно снижает содержание серы и металлов в продукте – более чем в 2 раза. В тоже время коксовый остаток снижается приблизительно на 25% для всех катализаторов. Важную роль в гидропереработке тяжелых углеводородов играет активный компонент. Проведение процесса гидропереработки с использованием носителя без активного компонента эквивалентно проведению процесса без использования катализатора. При этом наиболее активным катализатором гидрокрекинга является структурированный оксид алюминия с нанесенными сульфидами Co, Mo, Ni. В реакциях гидроочистки наиболее активные катализаторы № 3, 5, 6 с развитой поверхностью в области макропор.

Литература

- [1] Rana M.S., Sarmano V., Ancheyta J., Diaz J.A.I. A review of recent advances on process technologies for upgrading of heavy oils and residua.// Fuel. 2007, № 86; p 1216–1231.
- [2] Looi P.Y., Mohamed A.R., Tye C.T. Hydrocracking of residual oil using molybdenum supported over mesoporous alumina as a catalyst.// Chemical Engineering Journal. 2012; p 717– 724.
- [3] Zhijian T., Dongbai L., Liwu L. Research and Development of Hydroisomerization and Hydrocracking Catalysts in Dalian Institute of Chemical Physics.// CHINESE JOURNAL OF CATALYSIS. 2009, № 30; p 705-710.

СВОЙСТВА Ni-W/Al₂O₃ КАТАЛИЗАТОРОВ ГИДРООЧИСТКИ, ПРИГОТОВЛЕННЫХ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ХЕЛАТИРУЮЩИХ АГЕНТОВ

Перейма В.Ю., Климов О.В., Носков А.С.

*Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, Новосибирск,
pvu@catalysis.ru*

Хелатирующие агенты широко используются при приготовлении нанесенных сульфидных Co(Ni)-Mo(W) катализаторов гидроочистки. Целью данной работы являлось изучение влияния хелатирующих агентов на морфологию сульфидной фазы Ni-W/Al₂O₃ катализаторов и их каталитические свойства.

В ходе данной работе была приготовлена серия Ni-W/Al₂O₃ катализаторов, при этом в качестве хелатирующих агентов использовались лимонная кислота и сорбитол D(+). В качестве исходного вольфрамсодержащего соединения использовался паравольфрамат аммония. Катализаторы были приготовлены методом пропитки. В качестве носителя использовался γ -оксид алюминия с удельной площадью поверхности 280 м²/г и средним размером пор 75 Å.

Соединения вольфрама и никеля в пропиточных растворах и в нанесенном состоянии изучались с применением ¹⁸³W и ¹³C ЯМР, ИК, Рамановской и УФ-спектроскопии. Было показано, что при использовании в качестве хелатирующего агента лимонной кислоты, происходит образование комплексного соединения вольфрама с цитратными лигандами. При использовании сорбитола D(+) только часть атомов вольфрама присутствует в форме комплекса с сорбитолом, в то время как остальная часть присутствует в форме метавольфрамат-анионов. На стадии нанесения и сушки, хелатирующие агенты препятствуют осаждению и кристаллизации соединений вольфрама и никеля, приводя к образованию гелеобразных полимерных фаз. Образование гелеобразной фазы с одной стороны может предотвращать нежелательное перераспределение металлов при сушке, с другой стороны может приводить к высокой дисперсности активного компонента после сульфидирования.

Катализаторы в сульфидированной форме изучались методами рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) и просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ). Обработка снимков ПЭМ показала, что средний размер слоев сульфидной фазы и среднее число слоев в сульфидных

СД-27

пакетах в катализаторах, приготовленных с использованием хелатирующих агентов значительно ниже, чем в катализаторах, приготовленных по традиционной методике без применения хелатирующих агентов. Методом РФЭС также показано, что степень сульфидирования металлов в катализаторах, приготовленных с использованием хелатирующих агентов, несколько выше, чем в катализаторах, приготовленных по традиционной методике.

В гидроочистке дизельного топлива NiW/Al₂O₃ катализаторы, приготовленные с использованием лимонной кислоты и сорбитола, показали значительно более высокую гидрообессеривающую активность в сравнении с традиционными NiW катализаторами. При этом активность катализаторов, приготовленных с сорбитола выше, чем активность катализаторов, приготовленных с использованием лимонной кислоты.

МОДИФИЦИРОВАНИЕ НОСИТЕЛЯ CoMo-КАТАЛИЗАТОРОВ ГИДРООЧИСТКИ СУЛЬФИДОМ КОБАЛЬТА

Пимерзин Ал.А., Никульшин П.А., Пимерзин А.А.

*Самарский государственный технический университет, Самара,
ул. Молодогвардейская, 244, e-mail: al.pimerzin@gmail.com*

Ранее в [1] было изучено влияние модифицирования поверхности носителей сульфидных катализаторов сульфидами (оксидами) переходных металлов и показано, что оптимальным модификатором является Co. Целью данной работы было исследование влияния содержания металла-модификатора в носителе на каталитические свойства сульфидных CoMo-катализаторов. Для этого была синтезирована серия катализаторов с использованием декамолибдодикобальтовой кислоты (Co_2Mo_{10} ГПК) и модифицированных кобальтом алюмооксидных носителей Co_x/Al_2O_3 . Содержание металла-модификатора в носителе варьировали в пределах 0 – 10.0 мас. %.

Катализаторы синтезировали методом пропитки по влагоемкости модифицированных носителей Co_x/Al_2O_3 раствором Co_2Mo_{10} ГПК. Пропитанные образцы катализаторов сушили при 110 °С (5ч) и сульфидировали при 340 °С в проточном микрореакторе, непосредственно перед проведением каталитических испытаний, при подаче смеси ДМДС/тяжелая бензиновая фракция. Таким же образом были активированы катализаторы для дальнейших физико-химических исследований.

Сульфидированные образцы $Co_2Mo_{10}/Co_x/Al_2O_3$ катализаторов были охарактеризованы с применением методов низкотемпературной адсорбции азота и просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения (ПЭМ ВР). Распределение кобальта в различных частицах ($CoMoS$, Co_9S_8 , в кислородном окружении) на поверхности катализаторов определяли методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС), содержание $CoMoS$ фазы на поверхности катализаторов сохранялось практически постоянным для всех каталитических систем. Каталитические свойства синтезированных образцов исследовали в реакциях гидродеазотирования хинолина (ГДА Хин: 750 ppm N в толуоле) и гидрообессеривания дибензотиофена (ГДС ДБТ: 1500 ppm S в толуоле) на установке проточного типа с микрореактором (объем

СД-28

катализатора 1 см³) при температуре 275-325 °С, давлении 3,0 МПа, объемной скорости подачи сырья 20 ч⁻¹. Результаты каталитических испытаний, а также рассчитанные величины частоты оборотов (*TOF*), нормализованные на содержание Со в СоМоS фазе, представлены на **рис. 1**.

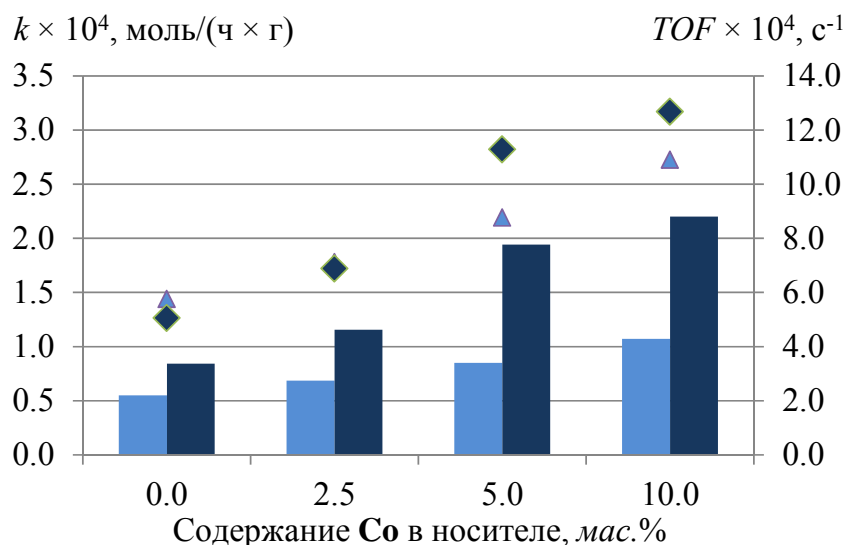


Рис. 1. Константы скоростей реакций в столбцах: ГДА Хин – светлые, ГДС ДБТ – темные и частота оборотов (*TOF*) точки: \blacklozenge – ГДС ДБТ и \blacktriangle – ГДА Хин на $Co_2Mo_{10}/Co_x/Al_2O_3$ катализаторах

Увеличение содержания Со в носителе (в исследованном интервале концентраций) приводит к увеличению констант скоростей реакций. Учитывая, что морфология активной фазы изменяется незначительно (по результатам ПЭМ), а массовое содержание частиц СоМоS на поверхности катализаторов постоянно, наблюдаемый рост величины *TOF* можно объяснить синергетическим эффектом, вызванным присутствием частиц Co_9S_8 на поверхности катализатора, способных активировать молекулярный водород [1,2]. Оптимальное содержание сульфида Со в носителе для катализаторов на основе Co_2Mo_{10} ГПК в исследованном интервале концентраций составляет 5.0 – 10.0 мас. %.

Работа выполнена при финансовой поддержке Минобрнауки РФ (стипендиальная программа Президента РФ) и компании «Haldor Topsøe A/S» (грант на выполнение диссертационной работы).

Литература

- [1] Ал.А. Пимерзин, П.А. Никульшин, А.В. Можаяев, А.А. Пимерзин, *Нефтехимия* 2013, 53 (4), 280-289.
- [2] B. Delmon et al., *Appl Catal A. Gen* 2008, **345**, 152–157.

РАЗРАБОТКА НОВОГО КАТАЛИЗАТОРА ГИДРИРОВАНИЯ БЕНЗОЛА В ЦИКЛОГЕКСАН

Резниченко И.Д., Иванова Е.Б., Киселева Т.П.,
Целютина М.И., Посохова О.М.

ОАО «Ангарский завод катализаторов и органического синтеза»,
665830, Россия, Иркутская область, Ангарск,
E-mail: ivanovaEB@anhk.rosneft.ru

Процесс гидрирования бензола в циклогексан осуществляется на никель-алюминиевых и никель-хромовых катализаторах в двух последовательных реакторах при давлении 1,6-2,0 МПа и температуре 125-250 °С. Процесс реализован на многих предприятиях азотной промышленности России и стран СНГ (ОАО «КемеровоАзот», ОАО «ГродноАзот», ОАО «ЧеркассыАзот», ОАО «КуйбышевАзот» и др). Практически на всех этих предприятиях эксплуатируется импортный катализатор E-235TR концерна BASF (Германия). С 2012 г. на ОАО «АЗКиОС» проводятся исследования, цель которых разработка отечественного никель-алюминиевого катализатора гидрирования бензола в циклогексан. В ходе работы подобраны оптимальные условия приготовления катализатора, проведена адаптация технологии применительно к промышленному оборудованию ОАО «АЗКиОС», разработана методика испытания активности, проведены каталитические испытания опытных образцов никель-алюминиевого катализатора в сравнении с аналогами – катализаторами E-235TR и НК-А.

Технология производства катализатора включает следующие стадии: приготовление катализаторной массы, таблетирование и восстановление в токе водорода. В процессе разработки подбирались оптимальные условия на каждой стадии. Приготовленные различными способами образцы катализатора А-НК исследованы методами низкотемпературной адсорбции азота, электронной микроскопии, рентгенофазовым анализом и испытаны на активность в реакции гидрирования бензола при различных температурах. Физико-химические и каталитические показатели катализатора А-НК в сравнении с аналогами приведены в таблице 1.

Таблица 1 – Физико-химические и каталитические показатели катализатора А-НК и его аналогов – катализаторов Е-235TR и НХК-А

Наименование показателей	А-НК	Е-235TR	НХК-А
<i>Химический состав:</i>			
– Ni, %	43-48	43-47	50-56
– остальное	Al ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	Cr ₂ O ₃
<i>Физические показатели:</i>			
– насыпная плотность, кг/дм ³	0,9	1,0	1,2
<i>Каталитические свойства:</i>			
– Активность при температуре:			
– 130 °С	98,3	98,4	98,4
– 180 °С	98,4	98,4	98,6
– 230 °С	98,6	98,6	98,8
– 250 °С	99,6	99,6	99,0
– Перепад температуры по слою катализатора при температуре:			
– 130 °С	1	2	4
– 180 °С	2	1	8
– 230 °С	1	2	8
– 250 °С	2	2	4

В результате проведенного на ОАО «АЗКиОС» исследования разработан новый катализатор гидрирования бензола в циклогексан. Катализатор представляет собой никель (43-48 %) на поверхности высокодисперсного носителя, выпускается в восстановленной форме и обеспечивает при температуре 130-250 °С глубокое превращение бензола в циклогексан. Разработанный катализатор А-НК конкурентноспособен и имеет ряд достоинств: пониженная насыпная плотность, термостабильность и отсутствие побочных реакций в процессе эксплуатации.

Литература

- [1] Технологический регламент ТР-22А получения циклогексанона цеха №22 (отделение гидрирования бензола и фенола) производства капролактама ОАО «КуйбышевАзот».
- [2] Патент 2139843. Способ получения циклогексана. Полевой А.С.(RU), Проскурин А.М. (RU), Митронов А.П.(UA). ЗАО «Максим инжиниринг» (RU).1999.
- [3] Патент 2400463. Способ гидрирования бензола. Капустин В.М., Шуверов В.М., Забелинская Е.Н., Чернышева Е.А., Галлиев Р.Г., Хавкин В.А., Гуляева Л.А. ОАО «Научно-исследовательский и проектный институт нефтеперерабатывающей и нефтехимической промышленности», ОАО «Всероссийский научно-исследовательский институт по переработке нефти». 2009.
- [4] Производство капролактама. Под ред. Овчинникова В.И., Ручинского В.Р. 1977.

ОБРАТНЫЕ ЭМУЛЬСИИ КАК ПРЕКУРСОРЫ СУЛЬФИДНЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ ГИДРОДЕАРОМАТИЗАЦИИ

Сизова И.А.¹, Сердюков С.И.¹, Максимов А.Л.^{1,2}

¹Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН, Москва, Ленинский проспект, дом 29, isizova@ips.ac.ru

²Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, химический факультет, Москва, Ленинские горы, д. 1, стр. 3

В последние годы существенно возрос интерес к изучению наноразмерных частиц. Это связано с тем, что открылись новые перспективные возможности использования наноматериалов во многих областях науки и техники, в частности для получения эффективных и избирательных катализаторов [1]. Широкое применение для синтеза наноразмерных частиц получили микроэмульсии [2]. Преимуществом использования микроэмульсий для получения наночастиц является возможность контролирования размера частиц, а также получение частиц с узким распределением по размеру.

Обычно, микроэмульсии используют при синтезе катализаторов, для равномерного нанесения наноразмерных частиц катализатора на носитель из эмульсии [3]. Новый подход к синтезу катализаторов – отказ от применения носителей при его синтезе, т.е. формирование наноразмерных частиц непосредственно в углеводородном сырье (*in situ*) [4].

В представленной работе были получены микроэмульсии углеводородное сырье–раствор прекурсора в воде для гидрирования ароматических углеводородов. В качестве прекурсора использовали соли тивольфрамат аммония $(\text{NH}_4)_2\text{WS}_4$ и нитрат никеля. Выявлено, что оптимальным стабилизатором для полученных эмульсий является неионогенное поверхностно-активное вещество SPAN-80. Каталитическая активность в реакциях гидрирования ароматических углеводородов полученных эмульсий была исследована для модельных систем в виде 10%-х растворов нафталина, 1-метилнафталина и 2-метилнафталина в н-гексадекане и в бензоле. Полученные эмульсии проявили низкую активность, конверсия ароматических углеводородов не превышала 20 %.

Показано, что вода оказывает негативное влияние на активность системы в реакциях гидрирования ароматических углеводородов. Разработана методика

СД-30

получения суспензий частиц катализатора в сырье путем удаления воды из полученных эмульсий. Для полученных суспензий также была исследована каталитическая активность в реакциях гидрирования ароматических углеводородов, на примере нафталина, 1-метилнафталина и 2-метилнафталина. Показано, что каталитическая активность полученных суспензий превышает активность эмульсий того же состава. Так, конверсия нафталина достигает 98 % после удаления воды.

Работа выполнена в рамках Федеральной целевой программы «Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития научно-технологического комплекса России на 2007–2013 гг.» (Госконтракт № 14.516.11.0093).

Литература

- [1] Бухтияров В.И., Слинько М.Г. *Успехи химии*, 2001, **70**, 167.
- [2] V. Chhadra, M.L. Free, P.K. Kang, S.E. Truesdail, D.O. Shah, *Tensile Surfact.Det* 1997, **34**, 156.
- [3] S. Eriksson et al. *Applied Catalysis A: General* 2004, **265**, 207.
- [4] S. Eijsbouts, S.W. Mayo, K. Fujita, *Applied Catalysis A: General* 2007, **322**, 58–66.

КОМПЛЕКСНАЯ ПЕРЕРАБОТКА УГЛЕВОДОРОДНОГО СЫРЬЯ ПЕРЕМЕННОГО СОСТАВА

Синицин С.А.¹, Гаврилов Ю.В.¹, Макаров А.С.²

¹Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева,
Москва, 125047, Миусская пл., д. 9, sergeysinit@rambler.ru

²ООО «Инженерно-технический центр «ТЕХПРОЕКТ», Москва

Углубление переработки нефти и увеличение единичной мощности НПЗ привело к тому, что количество водорода, получаемого на НПЗ при каталитическом риформинге бензина, уже давно не удовлетворяет потребности.

Основным способом производства водорода является каталитическая конверсия различного углеводородного сырья. Однако данный способ сопряжен с рядом трудностей, которые усложняют производство. Получаемый совместно с водородом оксид углерода не имеет на НПЗ квалифицированного применения и требует дополнительных стадий по его утилизации. На базе проводимых «ИТЦ «ТЕХПРОЕКТ» исследований нами предложен способ получения водорода существенно улучшающий параметры процесса.

Получение водорода мы предлагаем проводить с путем каталитической конверсии углеводородных газов или легких углеводородных фракций получаемых в любых процессах переработки углеводородного сырья. В предлагаемом «ИТЦ «ТЕХПРОЕКТ» процессе получается водородсодержащий газ с концентрацией водорода до 95 об. % и углеродный материал. Если необходимо получение синтез-газа, то чистый оксид углерода в количестве необходимом для получения синтез-газа требуемого состава получается углекислотной конверсией углеродного материала. В качестве сырья для процесса конверсии может служить диоксид углерода получаемый из дымовых газов.

В качестве катализаторов пиролиза углеводородных газов разработаны системы на основе оксидов переходных металлов различного состава, приготовленные методом сжигания. Катализаторы не чувствительны к соединениям серы, просты в получении и обеспечивают высокий выход продуктов из легкого углеводородного сырья.

СД-31

Углеродный материал, получаемый в процессе каталитической конверсии углеводородов, содержит на поверхности частицы катализатора представляющие собой наноразмерные каталитические комплексы сходные по структуре с катализаторами гидропроцессов переработки углеводородного сырья. Носителем каталитической системы является $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, каталитическая система образована Fe, Ni, Co, Mo.

Серии экспериментов проведенных с использованием полученной каталитической системой показали ее высокую эффективность в процесс гидрокрекинга тяжелого углеводородного сырья, таких как мазут, гудрон и другое природное и вторичное сырье. Применение каталитической системы на основе углеродного наноматериала позволяет повысить степень конверсии тяжелого сырья в 1,5-2 раза и увеличить выход дистиллятов с концом кипения 350 °С на 25-30 %.

Металлы, содержащиеся в сырье и катализаторе, вместе с углеродным материалом концентрируются после разгонки катализата в кубовом остатке и служат высокоэффективной добавкой при замедленном коксовании.

Извлечение ценных металлов возможно при сжигании кокса для энергетических нужд или его газификации.

Литература

- [1] С.А. Синицин, И.Б. Туманян, Теоретические и прикладные проблемы сервиса 2006, 4, с. 26-29.
- [2] С.А. Синицин, И.Б. Туманян, Технологии нефти и газа 2007, 4 (51), с. 51-55.
- [3] С.А. Синицин, И.Б. Туманян, Химия и технология топлив и масел 6, 2007. с. 39-43.
- [4] С.А. Синицин, Ю.В. Гаврилов, А.С. Макаров, Л.З. Богод, Материалы Азербайджано-Российского симпозиума с международным участием «Катализ в решении проблем нефтехимии и нефтепереработки». 28-30 сентября 2010, Баку, Азербайджан.
- [5] С.А. Синицин, Гаврилов Ю.В. Макаров А.С. Богод Л.З. Сборник тезисов докладов Том II Российского конгресса по катализу «РОСКАТАЛИЗ», с. 111-112.

МОНИТОРИНГ РАБОТЫ УСТАНОВКИ РИФОРМИНГА ЛГ-35-8/300Б ООО «КИНЕФ»

Смольянова Ю.А., Иванчина Э.Д., Чеканцев Н.В.

*Национальный исследовательский Томский политехнический университет,
Томск, пр. Ленина, 30, E-mail: Murphy_1@mail.ru*

Мониторинг работы катализатора с учетом текущего потенциала его активности и количественной оценкой оптимальной активности (активность, соответствующая условию термодинамического равновесия реакций коксообразования и гидрирования промежуточных продуктов уплотнения) был проведен с использованием Системы контроля работы катализаторов [1,2].

Комплекс каталитического риформинга ЛГ-35-8/300Б предназначен для производства индивидуальных бензола и толуола. Установка оснащена блоками жидкостной экстракции ароматики из риформата и четкой ректификации ароматики. Сырьем комплекса являются прямогонные фракции 62-85 и 62-105(110) °С и, при их недостатке, – доксилольная фракция с установки производства суммарных ксилолов. Продукция комплекса – индивидуальные бензол и толуол высокой чистоты (часть толуола как высокооктанового компонента может направляться на станцию компаундирования автобензинов), сырье суммарные ксилолы, направляемые на установку получения орто- и пара-ксилолов.



Рис. 1. Мониторинг выхода ароматических углеводородов

СД-32

На рисунке 1 приведены результаты мониторинга выхода целевого продукта – ароматических углеводородов. Как можно видеть выход ароматических углеводородов изменяется в небольших пределах 0,3 % мас. Это говорит об эффективности проведения процесса, постоянстве сырья и технологических параметров. Качество проведения процесса так же подтверждается количеством накопленного кокса, рисунок 2.



Рис. 2. Динамика коксообразования

При переработке 270 тыс. тонн сырья было накоплено около 3 % мас. кокса. Такое количество кокса говорит о том, что процесс проводится в условиях близким к оптимальным.

Литература

- [1] Кравцов А.В., Иванчина Э.Д., Костенко А.В., Чеканцев Н.В., Гынгазова М.С. Учет реакционной способности углеводородов и потенциала катализатора в инновационных технологиях мониторинга промышленных процессов риформинга и изомеризации бензинов, Нефтепереработка и нефтехимия. 2008. № 9. с 10-16.
- [2] Мелехин В.В., Чеканцев Н.В., Шарова Е.С., Кравцов А.В., Иванчина Э.Д., Машкина Е.Н. Мониторинг промышленной установки Л-35-11-450К Комсомольского НПЗ с использованием системы контроля работы катализатора, Нефтепереработка и нефтехимия. 2010. № 12. с 16-19.

ГИДРООЧИСТКА ВАКУУМНОГО ГАЗОЙЛЯ В СМЕСИ С БЕНЗИНОМ ЗАМЕДЛЕННОГО КОКСОВАНИЯ

Солманов П.С., Максимов Н.М., Томина Н.Н., Пимерзин А.А.

ФГБОУ ВПО Самарский государственный технический университет,
Самара, spase07@yandex.ru

Основным назначением процесса замедленного коксования является максимальная выработка дистиллятов для получения из них моторных топлив, при этом получаемый в современных модификациях процесса топливный кокс рассматривается как побочный продукт, и все современные технологии замедленного коксования направлены на снижение его выхода [1]. Получаемые в процессе замедленного коксования дистилляты служат компонентами сырья установок гидроочистки дизельного топлива [2] и вакуумного газойля, в том числе и без их разделения на бензин, легкий и тяжелый газойли замедленного коксования [3]. Это значительно усложняет предварительное гидрооблагораживание вакуумного газойля.

Данная работа проведена с целью исследования возможности и условий гидроочистки смесей вакуумного газойля и бензина замедленного коксования. Гидроочистка вакуумного газойля с БЗК проведена на лабораторной проточной установке под давлением водорода 5,0 МПа при температуре 360 °С, объемной скорости подачи сырья 1,0 ч⁻¹, отношении водорода к сырью 1000:1. Состав катализатора – NiO – 5 %, MoO₃ – 11,7 %, WO₃ – 7,3 %, загрузка катализатора – 27 см³, размер частиц катализатора 0,5–0,25 мм. Температура в реакторе поддерживается с точностью ±1 °С; давление ±0.1 МПа; расход сырья ±0.2 мл/час; расход водорода ±0.2 л/час. Состав сырья для лабораторных исследований (характеристика приведена в табл. 1) – смесь вакуумного газойля (60-100 % об.) и бензина замедленного коксования (БЗК) (0-40 % об.). Определены показатели качества стабильного гидроочищенного вакуумного газойля (табл. 2).

Исходя из полученных результатов, показана возможность успешной совместной гидропереработки бензина замедленного коксования и вакуумного газойля.

Работа выполнена в рамках базовой части Госзадания на 2014 год.

Таблица 1.

Содержание серы и ароматических углеводородов в сырье

Сырье	Содержание ароматических углеводородов, % масс.		Содержание серы, % масс
	бициклических	трициклических	
БЗК	-	-	0,570
Вакуумный газойль	4,86	4,75	2,071

Таблица 2.

Результаты гидроочистки смесового сырья

Содержание БЗК в смесовом сырье, % об.	Содержание ароматических углеводородов в стабильном вакуумном газойле, % масс.		Степень ГДС стабильного вакуумного газойля, %
	бициклических	трициклических	
-	3,27	2,78	96,2
5 % БЗК	3,36	2,78	96,0
10 % БЗК	2,93	2,68	96,4
20 % БЗК	2,65	2,13	96,9
40 % БЗК	2,53	1,55	97,4

Литература

- [1] Г.Г. Валявин, В.П. Запорин, Р.Г. Габбасов, Т.И. Калимуллин. *Территория нефтегаз 2011*, **8**, 44.
- [2] Zoran Đukanović, Sandra B. Glišić, Vesna Jančić Čobanin, Miroslav Nićiforović, Constantinos A. Georgiou, Aleksandar M. Orlović. *Fuel Processing Technology 2013*, **106**, 160.
- [3] Fahim M. *Fundamentals of petroleum refining*. Elsevier, 2010. ISBN: 978-0-444-52785-1.

ЧИСЛЕННОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ И ОПТИМИЗАЦИЯ ХИМИЧЕСКОГО РЕАКТОРА ПСЕВДООЖИЖЕННОГО СЛОЯ

Соловьев С.А., Егоров А.Г., Егорова С.Р., Ламберов А.А.,
Катаев А.Н., Бекмухамедов Г.Э.

Казанский (Приволжский) федеральный университет,
Казань, ул. Кремлевская, 18, E-mail: serguei_s349@mail.ru

Аппараты псевдоожигенного слоя активно используются в нефтехимической промышленности, в частности, при получении изобутелена дегидрированием изобутана алюмохромовым катализатором. Для поддержания температурного режима протекания реакции необходима подача горячего катализатора. Основной задачей при этом является эффективный нагрев области псевдоожигенного слоя с наибольшей концентрацией катализатора.

В настоящей работе рассматривается аппарат высотой 11 метров и диаметром 5.2 метра. В центре реактора расположена вертикальная труба подачи нагретого катализатора. На рис. 1 представлены картины движения поступающего нагретого катализатора при монодисперсном крупном катализаторе и полидисперсном катализаторе при наличии мелких частиц. Расчеты гидродинамических и теплообменных процессов в реакторе проводились численными методами с использованием вычислительной техники.

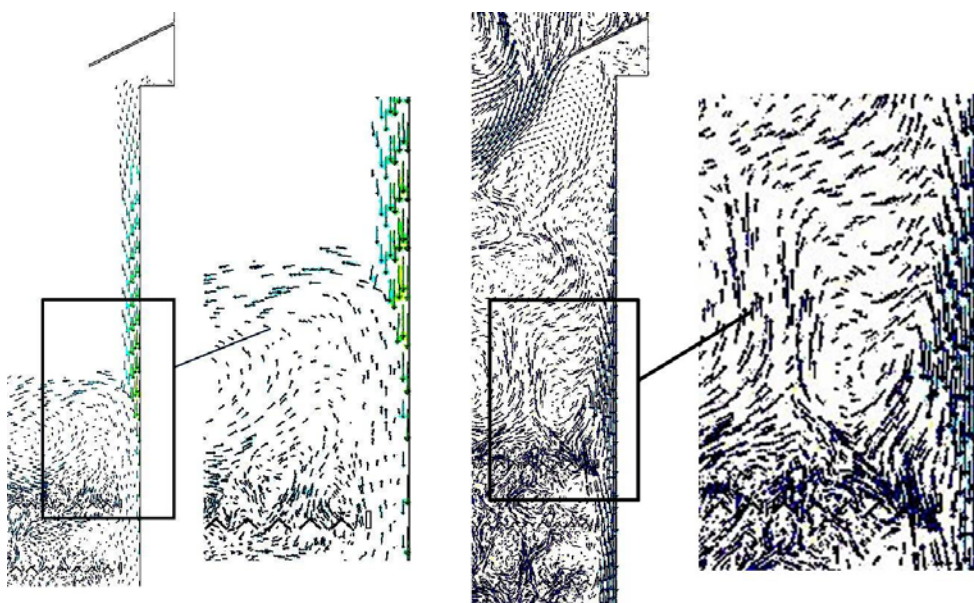


Рис. 1. Движение катализатора вдоль центральной трубы монодисперсного слоя и полидисперсного слоя при наличии мелких частиц

Наличие мелких частиц в циркулирующем слое способствует непрерывному стеканию поступившего нагретого катализатора в нижнюю часть реактора, в отличие от монодисперсного слоя, когда нагретый катализатор попадал на верхнюю границу слоя.

В настоящей работе проведены параметрические расчеты колонны химического реактора полидисперсного псевдооживленного слоя при различных вариантах конструкции устройства подачи нагретого катализатора с целью его перенаправления в верхние области слоя. В качестве вносимых в конструкцию аппарата изменений выбирались следующие варианты модификации: отклоняющий щиток на выходном отверстии устройства подачи катализатора, отклоняющие щитки вдоль центральной трубы в зоне решеток. На рис. 2 представлено температурное поле для базового случая и при модификациях.

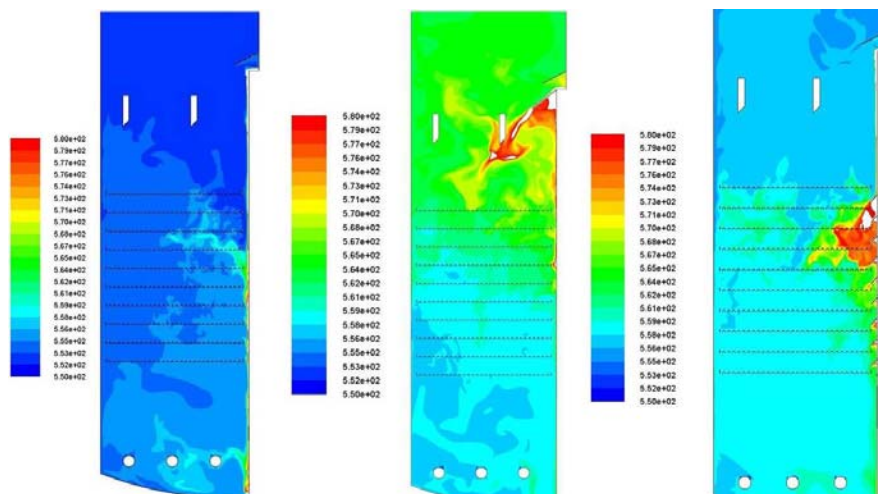


Рис. 2. Температурное поле в реакторе в базовом случае, отклоняющего щитка на выходе трубы и отклоняющих щитков вдоль трубы в зоне решеток

Картины соответствуют расчетам для трех минут реального времени. Видно заметное улучшение в процессе нагрева зоны реактора. Причем случай отклоняющего щитка на выходе трубы способствует нагреву верхней части реактора, где преобладает концентрация мелких частиц, а при перенаправлении потока поступающего нагретого катализатора в зону решеток более интенсивно прогревается область концентрации крупных зерен циркулирующего катализатора

Работа выполнена при поддержке Министерства Российской Федерации (Минобрнауки).

ВЛИЯНИЕ КИСЛОТНЫХ ХАРАКТЕРИСТИК КАТАЛИЗАТОРОВ НА ВЫХОДЫ И КАЧЕСТВО ПОЛУЧАЕМЫХ НИЗКОЗАСТЫВАЮЩИХ ДИЗЕЛЬНЫХ ТОПЛИВ

Уваркина Д.Д., Климов О.В., Пирютко Л.В., Дик П.П., Данилова Л.Г.

*Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, Новосибирск,
пр-т Академика Лаврентьева, 5, udd@catalysis.ru*

В настоящее время годовая потребность России в зимнем дизельном топливе (ЗДТ) составляет около 15 млн.т., при существующем производстве не более 11 млн.т. [1]. Соответственно, необходимо увеличение мощностей процессов производства ЗДТ, из которых наиболее рациональным является процесс гидроизодепарафинизации (ГИДП), который позволяет достичь необходимого снижения температуры застывания без уменьшения выходов ДТ и снижения его цетанового числа. На российских промышленных установках ГИДП используются исключительно импортные платиносодержащие катализаторы, дорогостоящие и нестойкие к воздействию соединений серы. В связи с этим, актуальной является разработка отечественных, желательно неплатиновых катализаторов ГИДП, одним из перспективных вариантов которых является палладий на носителе, содержащем цеолит ZSM-23. Для катализаторов ГИДП наиболее важным параметром является кислотность, которая может регулироваться либо изменением отношения Si/Al в цеолите на стадии синтеза, либо введением модифицирующих добавок.

В настоящей работе описаны катализаторы, содержащие 0,6 % Pd, нанесённого на гранулированный носитель (30 % γ -Al₂O₃ и 70 % ZSM-23 (Si/Al = 30)), модифицированный различным количеством борной кислоты. Концентрация и сила Бренстедовских (БКЦ) и Льюисовских (ЛКЦ) кислотных центров определена методом ИКС адсорбированного СО (Табл. 1 и 2), катализаторы протестированы в ГИДП ДТ (10 ppm S, 0,832 г/см³, цетановое число 54, температура застывания -13 °С) при расходе сырья 4 ч⁻¹, 3,5 МПа, отношении H₂/сырьё 500 нм³/м³ и различных температурах.

Таблица 1. Типы и концентрация БКЦ

№ образца	В, %	Концентрация БКЦ, мкмоль/г		
		1 тип	2 тип	Сумма БКЦ
1	0	58	42	100
2	0,5	41	26	67
3	1,0	22	22	44
4	2,0	15	6	21

Таблица 2. Типы и концентрация ЛКЦ

Типы Л.К.Ц.		Сильные 1 тип	Сильные 2 тип	Средние	Слабые 1 тип	Слабые 2 тип	Сумма ЛКЦ
Образец	В, %	Концентрация, мкмоль/г					
1	-	5	20	-	150	12	187
2	0,5	3	8	6	88	6	111
3	1,0	1	2	6	24	5	38
4	2,0	-	1	2	15	1	19

В катализаторах присутствуют 2 типа сильных БКЦ: 1 тип - группы (Al-O(H)-Si) в каналах цеолита, 2 тип – OH-группы на внешней поверхности кристаллитов цеолита; и 5 типов ЛКЦ: сильные 1 и 2 тип – ионы Al^{3+} в пентаэдрической координации, относящиеся к цеолиту, средние – продукты модифицирования бором сильных кислотных центров 1 и 2 типа, слабые 1 тип – координационно ненасыщенные ионы Al^{3+} связующего Al_2O_3 , слабые 2 тип – внерешеточные ионы Al^{3+} цеолита. Модифицирование цеолитсодержащего носителя бором приводит к уменьшению в катализаторах концентрации БКЦ и ЛКЦ, локализованных как в каналах, так и на внешней поверхности кристаллов цеолита.

На любом из изученных катализаторов может быть получено топливо дизельное арктическое ДТ-А-К5 по ГОСТ Р 55475-2013, имеющее цетановое число не менее 51. При этом выход целевой фракции и температура ГИДП, при которой достигается требуемая предельная температура фильтруемости ДТ, зависят от силы и концентрации ЛКЦ и БКЦ. Модифицирование носителя бором позволяет заблокировать избыточно сильные кислотные центры, ответственные за протекание нежелательных реакций крекинга. В результате получены катализаторы, на которых выход ДТ-А-К5 близок к 100%. Соответственно, описанные в работе Pd-B/ZSM-23/ Al_2O_3 катализаторы при заданных низкотемпературных характеристиках ДТ, по его выходу и цетановому числу превосходят известные катализаторы на основе неблагородных металлов, и, как минимум, не уступают современным импортным платиносодержащим катализаторам.

Литература

- [1] Чернышева Е.А., Капустин В.М. Перспективы модернизации нефтеперерабатывающей промышленности России до 2020 г. // 9 Российский Нефтегазовый конгресс, 21-24 июня 2011 http://mioge.ru/download/archive/2011/Chernycheva_VNIPIneft.aspx (Дата обращения 10.03.14).

ГИДРООЧИСТКА УТЯЖЕЛЕННОГО ВАКУУМНОГО ГАЗОЙЛЯ НА КАТАЛИЗАТОРАХ ОАО «АЗКиОС»

Целютина М.И.¹, Резниченко И.Д.¹, Посохова О.М.¹, Елшин Н.А.²,
Алиев Р.Р.³

¹ОАО «Ангарский завод катализаторов и органического синтеза», Россия, Иркутская область, 665830, Ангарск, E-mail: TseliyutinaMI@anhk.rosneft.ru

²ОАО «Ангарская нефтехимическая компания», Ангарск

³ОАО «ВНИИ НП», Москва

В современных процессах гидрокрекинга и каталитического крекинга в большинстве случаев исходное сырьё подвергают гидрооблагораживанию с целью снижения содержания серы, азота, вредных металлов и коксовых соединений[1-3]. На отечественных катализаторах в процессе гидроочистки вакуумного газойля остаточное содержание серы в гидрогенизате составляло 0,25-0,40 % масс. [4]. Значительного углубления реакций сероочистки вакуумного газойля можно достигнуть за счет современных высокоэффективных катализаторов, не уступающих зарубежным аналогам.

Гидроочистка вакуумного газойля с к.к. до 500 °С не представляет значительных трудностей и проводится в условиях и на оборудовании для гидрообессеривания средних дистиллятов, для гидроочистки тяжелого вакуумного газойля требуются широкопористые катализаторы.

ОАО «АЗКиОС» разработан новый катализатор гидроочистки вакуумного газойля АГКД-500 (Со). В данной работе проведены исследования физико-химических свойств носителя и катализатора, а также каталитические свойства катализатора в реакции гидроочистки утяжеленного вакуумного газойля. Носитель для катализатора получали термической обработкой гидроксида алюминия неорганическими кислотами, такими как фосфорная, борная, азотная в присутствии модифицирующих добавок при температурах 350-550 °С. Катализатор получали пропиткой носителя солями аммония молибденовокислого и кобальта азотнокислого. На основании исследований пористой структуры образцов носителей методом азота, показано, что при этом формируется пористая структура, в которой доля пор 60-200 Å составляет более 60 %, объем пор 0,56 г/см³, водопоглощение не менее 90 %.

Изучение морфологии катализатора АГКД-500 с помощью сканирующей электронной микроскопии показало, что в процессе формируется пористый

СД-36

материал, состоящий из мелких кристаллитов, агрегированных в объект с размерами, не превышающими 30 мкм.

Катализатор АГКД-500 (Со) испытывали в процессе гидроочистки вакуумного газойля. Условия проведения опытов соответствовали режиму гидроочистки в промышленных условиях: температура 360-380 °С, давление 4,0 МПа, объемная скорость подачи сырья 1,0 ч⁻¹, соотношение водород : сырье – 450 : 1 нм³/м³. В качестве сырья для испытания катализатора АГКД-500 использовали утяжеленный вакуумный газойль, отобранный с установки ГК-3 НПЗ ОАО «АНХК» с кк 500, 536 и 568 °С. Результаты пилотных испытаний на сырье с к.к 568 представлены в таблице 1.

Таблица 1. Результаты пилотных испытаний на катализаторе АГКД-500 (Со) при различных температурах.

Наименование показателей	Температура процесса, °С		
	360	370	380
<i>Качество тяжелого вакуумного газойля</i>			
Плотность, кг/дм ³	0,920		
Коксуемость, %	0,43		
Содержание серы, %	1,203		
Фракционный состав, °С			
– НК	422		
– КК	568		
<i>Качество стабильных гидрогенизатов</i>			
Плотность, кг/дм ³	0,903	0,901	0,899
Коксуемость, %	0,08	0,07	0,06
Содержание серы, %	0,14	0,095	0,083

Из результатов испытания катализатора АГКД-500, представленных в таблице видно, что катализатор при температуре 370 °С обеспечивает содержание серы в гидрогенизате менее 0,1 % и рекомендован для промышленных установок гидроочистки утяжеленного вакуумного газойля.

Литература

- [1] Радченко Е.Д., Нефедов Б.К., Алиев Р.Р. Промышленные катализаторы гидрогенизационных процессов нефтепереработки. М., Химия, 1987, 224 с.
- [2] Чаговец А.Н., Осипов Л.Н., Ботников А.Я. Каталитические процессы глубокой переработки нефти. М., ЦНИИТЭ нефтехим, 1980, с.57.
- [3] Агафонов А.В., Козлов И.Т., Ботников А.Я., Чаговец А.Н. Нефть, процессы и продукты её углубленной переработки. М., ЦНИИТЭ нефтехим, 1983, с.31.
- [4] Плешакова Н.А., Занозина И.И., Шабалина О.Е., Рохманько Е.Н., Мишустина Т.В. Нефтехимия, 2012, том.52, №4, с.262-269.

ПОВЫШЕНИЕ ЭФФЕКТИВНОСТИ РАБОТЫ УСТАНОВКИ КАТАЛИТИЧЕСКОЙ ИЗОМЕРИЗАЦИИ ПЕНТАН-ГЕКСАНОВОЙ ФРАКЦИИ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ КОМПЛЕКСНОЙ МАТЕМАТИЧЕСКОЙ МОДЕЛИ «HYSYS-IZOMER»

Чузлов В.А., Иванчина Э.Д., Чеканцев Н.В.

*Национальный исследовательский Томский политехнический университет,
634050, Россия, Томск, ул. Ленина, 30*

Повышение спроса на высококачественные моторные топлива с низким содержанием ароматических углеводородов повысило спрос на изомеризаты, что в свою очередь привело к необходимости совершенствования действующих установок изомеризации. Важнейшими задачами, возникающими при этом является обеспечение длительного срока службы платиносодержащего катализатора, а также обеспечение энерго- и ресурсоэффективности процесса изомеризации пентан-гексановой фракции за счёт оптимального распределения сырьевых ресурсов [1]. В ходе данной работы была произведена оптимизация состава сырья промышленной установки изомеризации Л-35-11/300 (ООО «ПО Киришинефтеоргсинтез»), поступающего с установок по первичной переработке нефти цеха №1 путём подбора оптимальных режимов работы колонн блока вторичной ректификации бензина установок АТ-6 и АВТ-2.

Моделирование процесса ректификации проводится в программном пакете HYSYS. Связь между двумя системами осуществляется при помощи текстового файла, содержащего данные о составе и свойствах сырья изомеризации (фр. н. к. 62 °С). Файл данных формируется автоматически средствами HYSYS. Затем этот файл считывается компьютерной системой IZOMER, которая производит расчет реакторного блока изомеризации. В выходном файле IZOMER содержится состав и октановое число продукта [2]. Блок-схема комплексной модели представлена на рис. 1.

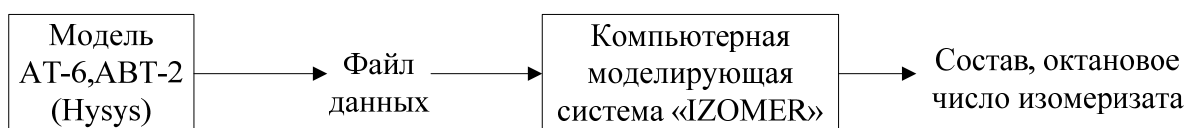


Рис. 1. Блок-схема комплексной модели процесса изомеризации

СД-37

При оптимизации состава фракции НК-62 °С, поступающей с установок АТ-6 и АВТ-2 удалось повысить концентрацию целевых компонентов процесса изомеризации, что положительно сказывается на октановом числе изомеризата. Прирост октанового числа был рассчитан с использованием компьютерной моделирующей системы IZOMER, представляющей собой программно реализованную математическую модель реакторного блока процесса изомеризации на катализаторе СИ-2. Результаты расчётов представлены на рис. 2.

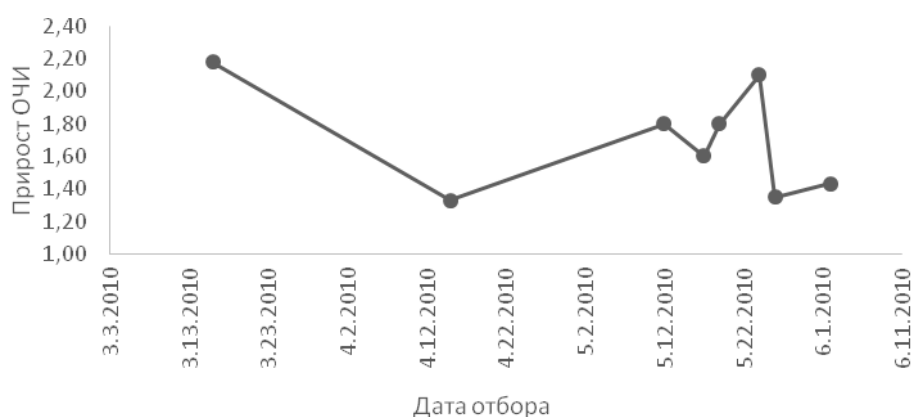


Рис. 2. Прирост октанового числа изомеризата за счёт оптимизации работы колонны К-3

Расчёт октановых чисел изомеризата проводился при постоянных технологических условиях процесса: расход сырья на установку 85 м³/ч, температура входа в первый реактор 134 °С, давление 27 атм. Таким образом, оптимизация работы колонны К-3 (АТ-6) позволит повысить октановое число изомеризата в среднем на 1,6 пункта.

Дальнейшие исследования будут направлены на оптимизацию блока вторичной ректификации установок АВТ-6, АТ-1, а также расчёт содержания ключевых компонентов (н-пентана и н-гексана) в сырье установки Л-35-11/300 по его фракционному составу.

Литература

- [1] Ахметов С.А., Ишмияров М.Х., Кауфман А.А. Технология переработки нефти, газа и твёрдых горючих ископаемых. Санкт-Петербург: Недрa, 2009. 827 с.
- [2] Иванчина Э.Д., Чеканцев Н.В., Чузлов В.А., Смольянова Ю.А., Тураносов А.В. Оптимизация процесса изомеризации пентан-гексановой фракции с использованием комплексной математической модели HYSYS-IZOMER // Нефтепереработка и нефтехимия. 2012. Вып. 12. С. 9-13.

ПОЛУЧЕНИЕ АРОМАТИЧЕСКИХ КИСЛОТ ИЗ ФРАКЦИЙ РИФОРМИНГА

Шуляка С.Е., Бухаркина Т.В., Сеницин С.А.

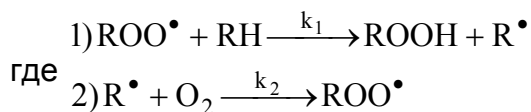
*Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева,
Москва, 125047, Миусская пл., д. 9, ofrolovik@rambler.ru*

В химической промышленности широко используется окисление индивидуальных ксилолов. Наиболее ценными продуктами их окисления являются фталевая и терефталевая кислота. Разделение же изомеров ксилола довольно затруднительный трудоемкий процесс, требующий финансовых вложений. Поэтому был опробован представленный в работе метод окисления промышленной смеси ксилолов кислородом воздуха.

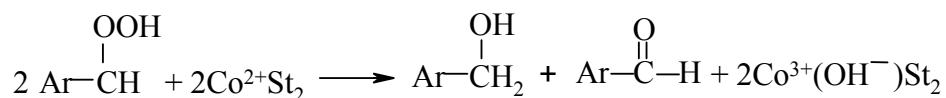
Оказалось, что из всей ксилольной фракции при температуре 120 °С и атмосферном давлении на Со и Со-Мп катализаторе окисляется только орто-ксилол (ОК). Его концентрация в смеси 2,41 моль/л. Для сравнения взяли параксилол (ПК), разбавили его до концентрации 2,41 моль/л дихлорбензолом и провели окисление отдельно. В результате были получены экспериментальные данные по окислению смеси (ОК в смеси) и ПК чистого на Со катализаторе, концентрация которого 0,0016 моль/л. В результате эксперимента конверсия ОК в орто-толуиловую кислоту составила 60 %.

На основании кинетического моделирования было получено кинетическое описание процесса и предложена схема элементарных стадий.

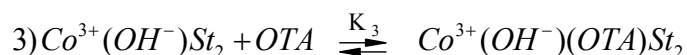
Вовлечение углеводорода в окисление осуществляется радикалом $ROO\bullet$,



Образовавшийся пероксид по быстрым реакциям распадается молекулярным путем при участии молекулы двухвалентного кобальта.

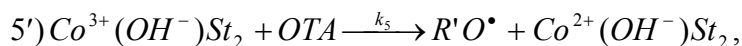
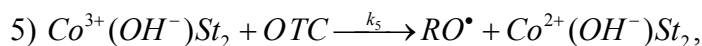


По этой схеме в эквивалентных количествах образуются спирт и альдегид, а кобальт быстро переходит в трехвалентную форму. ОТА и ОТС входят в координационную сферу трехвалентного кобальта, формируя комплексы:



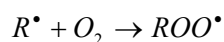
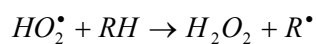
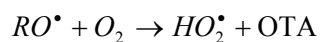
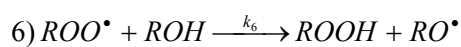
СД-38

4) $Co^{3+}(OH^-)St_2 + OTC \xrightleftharpoons{K_4} Co^{3+}(OH^-)(OTC)St_2$, которые способны к распаду с переносом электрона с молекулы ОТС и ОТА на ион Co^{2+} :



Радикал RO^\bullet и $R'O^\bullet$ взаимодействует с ОК, давая радикал R^\bullet , который участвует в реакции продолжения цепи (2). Таким образом, реакции (5) и (5') оказываются стадией инициирования цепного процесса.

Спирт окисляется до альдегида также цепным путем при участии радикала ROO^\bullet по возможной схеме:



Наконец, обрыв цепи происходит как квадратичный с участием двух пероксидных радикалов:



Таким образом, окисление ПК, ОК в присутствии кобальта идет по радикально-цепному механизму: исходное вещество вовлекается в процесс пероксидными радикалами, причем источником инициирования является распад комплексов металла-катализатора с промежуточными спиртом и альдегидом. При окислении промышленной смеси ксилолов образуется орто-толуиловая кислота при использовании Со и смешанного катализатора. Это говорит о том, что лишь орто-изомер ксилола подвергается окислению в данных условиях. Таким образом, окисление смеси ксилолов при данных условиях можно использовать в качестве метода отделения ОК из смеси изомеров.

Литература

- [1] Н.Г. Дигуров, Т.В. Бухаркина, С.Е. Шуляка, *Технологии нефти и газа*, 2012, **6**, 23.
- [2] Н.Г. Дигуров, Т.В. Бухаркина, С.Е. Шуляка, С.В. Вержичинская, *Химическая промышленность сегодня*, 2013, **6**, 32.

СОСТАВ АЗОТИСТЫХ СОЕДИНЕНИЙ ВАКУУМНОГО ГАЗОЙЛЯ И ПРОДУКТОВ ЕГО ГИДРООЧИСТКИ

Яновская С.С., Сагаченко Т.А.

*Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Институт химии нефти Сибирского отделения Российской академии наук
634021, Россия, Томск, проспект Академический, 4, e-mail: azot@ipc.tsc.ru*

Известно, что высокая концентрация азота в вакуумных дистиллятах отрицательно сказывается на выходе и качестве продуктов их каталитической переработки. В Институте катализа СО РАН разработана каталитическая система для гидроочистки вакуумного газойля, применение которой позволяет практически полностью удалить серу из дистиллята и существенно снизить содержание азота [1]. Для увеличения глубины деазотирования, необходимо накопление фактического материала о поведении азотсодержащих компонентов вакуумного газойля при его гидроочистке на предлагаемом катализаторе.

Изучено превращение основных и нейтральных азотистых соединений вакуумного газойля (350–540 °С) в процессе его гидроочистки на модифицированном алюмокобальтмолибденовом катализаторе при 360 и 380 °С, давлении 5,0 МПа, объемной скорости подачи сырья 1 ч⁻¹, соотношении Н₂/сырье – 400 нм³/м³.

Показано, что с ростом температуры глубина деазотирования исходного дистиллята возрастает. При 360 °С она составляет 56 %, при 380 °С – 73 %. Разрушаются, главным образом, нейтральные соединения азота, так как, степень удаления азотистых оснований не зависит от температуры процесса. Для обоих гидрогенизатов она составляет 69,7 %. Деазотированием затрагиваются азотистые основания и масляных и смолистых компонентов вакуумного газойля. Так деструкция смол (их содержание снижается с 6,9 до 2,0 % мас.) сопровождается уменьшением доли связанного с ними основного азота с 92,4 до 72,9 и до 84,9 % отн. при 360 и 380 °С соответственно.

Для сравнительного анализа состава азотсодержащих компонентов исходного дистиллята и продуктов его гидроочистки были получены концентраты азотистых оснований [2] и фракции нейтральных веществ, представленных соединениями карбазольного ряда [3]. Относительное

СД-39

содержание выделяемых компонентов зависит от температуры процесса. При 360 °С их доля снижается, при 380 °С – возрастает. Наблюдаемые изменения вероятнее всего, обусловлены повышением активности катализатора в реакциях, связанных с разрывом колец полициклических соединений с последующим гидрированием, гидродеалкилированием, гидроизомеризацией, которые приводят к дополнительному образованию низкомолекулярных соединений.

По данным хромато-масс-спектрометрии в исходном газойле исследуемые основания представлены азот- и азотсерусодержащими соединениями, среди которых преобладает первый тип структур. В составе азааренов установлены алкилпроизводные хинолина, бензо-, дибензохинолина и мононафтенобензохинолины, в составе азотсерусодержащих соединений – алкилпроизводные тиофено- и бензотиофенохинолина. Основными представителями нейтральных азотистых соединений дистиллята являются алкилзамещенные карбазолы.

В процессе гидроочистки в составе азотистых соединений вакуумного газойля исчезают азотсерусодержащие основания и высокоалкилированные гомологи хинолинов и карбазолов, снижается доля бензо- и дибензохинолинов, увеличивается относительное содержание алкилхинолинов и мононафтенозамещенных бензохинолинов, появляются мононафтенопиридины и мононафтенохинолины. Среди азотсодержащих компонентов гидрогенизатов возрастает доля структур с экранированным атомом азота, обладающих более высокой термодинамической стабильностью, что является нежелательным фактом для получения на основе гидроочищенного дистиллята высококачественных и экологически чистых топлив. Повышение температуры процесса не влияет на качественный состав азотсодержащих компонентов в гидрогенизатах. Отличия проявляются только в их относительном содержании.

Литература

- [1] A.V. Pashigreva, O.V. Klimov, G.A. Bukhtiyarova et al., *Catalysis Today* 2010, **150**, 164.
- [2] Н.Н. Герасимова, Т.А. Сагаченко, О.А. Бейко, В.Д. Огородников, *Нефтехимия* 1987, **27**, 32.
- [3] Е.Б. Фролов, М.Б. Смирнов, Н.А. Ванюкова, П.И. Санин, *Нефтехимия* 1989, **29**, 291.

ЗАОЧНОЕ УЧАСТИЕ

МЕТАЛЛОКОМПЛЕКСНЫЕ КАТАЛИЗАТОРЫ ОКИСЛЕНИЯ ОРГАНИЧЕСКОГО СЫРЬЯ

**Бердникова П.В., Канажевский В.В., Чесалов Ю.А.,
Оленева П.В., Кочубей Д.И., Пай З.П.**

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, Новосибирск,
просп. Академика Лаврентьева, 5, polina@catalysis.ru

Гомогенные катализаторы на основе пероксополиоксометаллатов активно и успешно используются в реакциях окисления пероксидом водорода различных органических субстратов [1, 2]. Установление строения катализатора в растворе и его изменений в ходе реакции является важной задачей в гомогенном катализе. Для этого в последнее время используется метод EXAFS спектроскопии.

Методы EXAFS-, КР- и ИК-спектроскопии были привлечены для выяснения структуры, образующихся при воздействии 35 %-го раствора H_2O_2 на фосфорновольфрамовую гетерополикислоту $H_3PW_{12}O_{40}$. Было установлено, что анион катализатора общего состава $Q_3\{PW_4O_{24}\}$, где Q – четвертичный аммониевый катион, представляет собой тетра(оксодипероксо-вольфрамо)фосфат $\{PO_4[WO(O_2)_2]_4\}^{3-}$ [3].

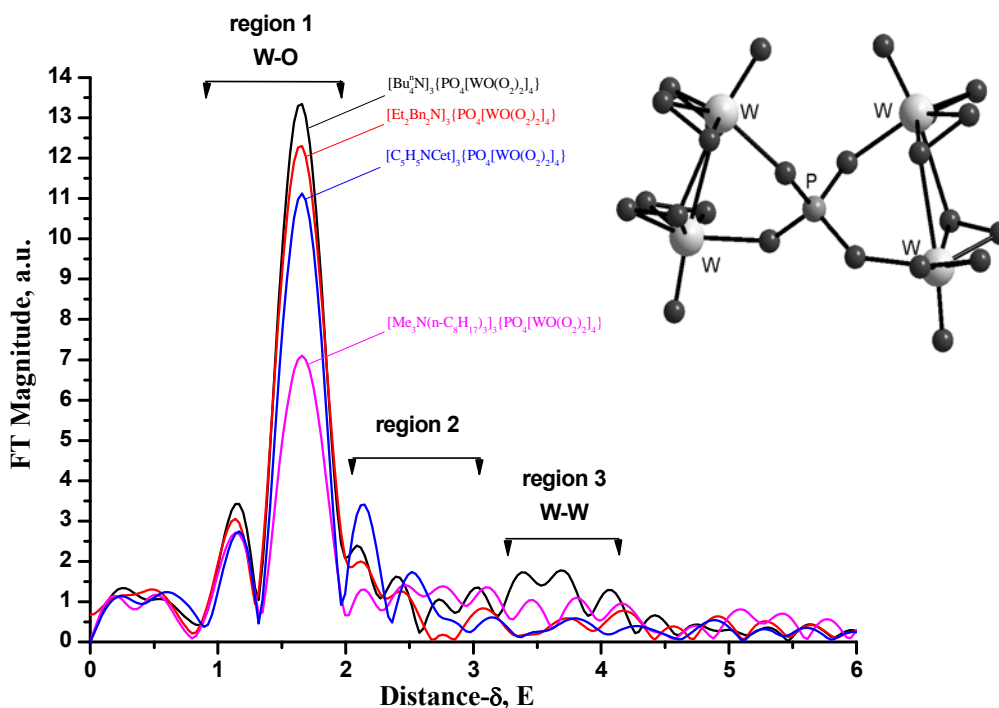


Рис. 1. Кривые радиального распределения атомов вокруг атомов вольфрама для пероксокомплексов с различными катионами

ЗАО-1

Изучена возможность использования данных катализаторов в реакциях окисления α -алкенов пероксидом водорода в условиях межфазного катализа.

Окисление линейных α -алкенов (октена-1 и децена-1) эффективно протекает за 3 часа с образованием соответствующих кислот: гептановой и нонановой с выходом порядка 80-90 %.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект, № 12-03-00173); Отделения химии и наук о новых материалах РАН (проект № 5.7.3).

Литература

- [1] a) Ishii Y. and etc., *J. Org. Chem.* 1988, V. **53**, № 15, P. 3587-3593; b) Venturello C. and Gambaro M., *J. Org. Chem.* 1991, V. **56**, № 20, P. 5924-5931.
- [2] Pai Z.P. and etc., *Russ. Chem. Bull., Int. Ed.* 2005, V. **54**, № 8, P. 1847-1854.
- [3] a) Pai Z.P., Kochubey D.I., Berdnikova P.V., Kanazhevskiy V.V., Prikhod'ko I.Yu., Chesalov Y.A. *J. Mol. Catal. A: Chemical.* 2010, V. **332**, P. 122–127; b) Kochubey D.I., Berdnikova P.V., Pai Z.P., Chesalov Y.A., Kanazhevskiy V.V., Khlebnikova T.B. *J. Mol. Catal. A: Chemical.* 2013, V. **366**, P. 341-346.

КАТАЛИЗАТОРЫ ГИДРОБЛАГОРАЖИВАНИЯ НИЗКООКТАНОВЫХ БЕНЗИНОВЫХ ФРАКЦИЙ

Восмери́ков А.В.¹, Терентьев А.И.², Барба́шин Я.Е.¹, Хлы́тин А.Л.²

¹*Институт химии нефти СО РАН, Томск, 634021, пр. Академический, 4,*

E-mail: pika@ipc.tsc.ru

²*ОАО «Новосибирский завод химических концентратов», Новосибирск*

В настоящее время основное количество моторных топлив получают вторичной переработкой светлых нефтяных фракций [1, 2]. Производство товарных бензинов из прямогонных бензиновых фракций нефтей и газовых конденсатов без последующих стадий ректификации, стабилизации и компаундирования представляется довольно сложной задачей, поскольку необходимо сразу получить бензин требуемого качества с хорошим выходом и низким содержанием ароматических углеводородов, в том числе бензола. Поэтому для получения из легкого углеводородного сырья высокооктанового бензина необходимы полифункциональные катализаторы селективного действия, в качестве которых могут выступать элементоалюмосиликаты со встроенными в кристаллическую решетку цеолита гетероэлементами. Кроме того, важной характеристикой таких катализаторов является продолжительность их стабильной работы в реакционном цикле, которую можно увеличить различными способами. Одним из возможных методов является добавка в реакционную смесь определенного количества водорода, который, вступая во взаимодействие с промежуточными ненасыщенными соединениями, препятствует их полимеризации и поликонденсации, т.е. позволяет снизить скорость коксообразования и тем самым продлить время активной «жизни» катализатора. При этом происходит изменение в составе бензинов количественного соотношения углеводородов различных классов в сторону увеличения доли изоалканов и снижения содержания непредельных углеводородов.

Проведены испытания цеолитсодержащих катализаторов, приготовленных на основе элементоалюмосиликатов структурного типа ZSM-5, в процессах облагораживания и гидрооблагораживания прямогонных бензиновых (н.к.-180 °С) фракций нефти при температуре 300-390 °С и объемной скорости подачи исходного сырья и водорода 2 ч⁻¹ и 70-140 ч⁻¹, соответственно. Добавка

3АО-2

водорода в реакционную смесь приводит к некоторому снижению выхода образующихся бензинов и увеличению содержания в них алкилбензолов и изоалканов и, как следствие, росту октановых чисел. Отличительной особенностью действия исследуемых катализаторов в присутствии водорода является снижение концентрации бензола в полученных катализатах при всех температурах реакции по сравнению с бензинами, образующимися на этих же образцах без добавки водорода.

Строго регламентируемое ограничение на содержание бензола в автомобильных бензинах требует особого подхода к каталитической переработке прямогонных бензиновых фракций. Проведены испытания катализаторов в процессах облагораживания и гидрооблагораживания как бензиновой фракции н.к.-180 °С, так и фракции 85-180 °С газового конденсата (таблица). Результаты испытаний показывают, что концентрация бензола в бензинах, образующихся в процессе гидрооблагораживания этих бензиновых фракций, не превышает 0,9 % об. при суммарном содержании в них ароматических углеводородов 35-38% и октановом числе по исследовательскому методу (ИМ) 88-89 пунктов.

Таблица. Показатели продуктов переработки прямогонных бензиновых фракций газового конденсата ($T = 330\text{ °C}$, $LHSV = 2\text{ ч}^{-1}$)

Показатель	Фракция н.к.-180 °С		Фракция 85-180 °С	
	без H ₂	с H ₂	без H ₂	с H ₂
Скорость подачи водорода, ч ⁻¹	–	70	–	100
Октановое число бензина (ИМ)	84	89	86	88
Выход бензина, %	78,9	74,3	84,1	75,9
Содержание аренов, % мас.	33,9	38,0	30,8	35,0
Содержание бензола, % об.	1,2	0,9	1,0	0,8

Таким образом, полученные результаты испытаний катализаторов, приготовленных на основе элементоалюмосиликатов структурного типа ZSM-5, свидетельствуют о перспективности их применения в процессах гидрооблагораживания прямогонных бензиновых фракций различного происхождения.

Литература

- [1] Б.К. Нефедов, *Нефтехимия* 1999, **39**(5), 343.
- [2] М.И. Левинбук, В.П. Кочикян, А.А. Штина, *Технологии нефти и газа*, 2009, **2**, 3.

ПРИМЕНЕНИЕ СВЕРХКРИТИЧЕСКОГО ФЛЮИДНОГО СОСТОЯНИЯ В ПРОЦЕССЕ СИНТЕЗА ПАЛЛАДИЕВОГО КАТАЛИЗАТОРА ГИДРИРОВАНИЯ ЭТАН-ЭТИЛЕНОВОЙ ФРАКЦИИ МЕТОДОМ ИМПРЕГНАЦИИ В СТАТИЧЕСКОМ РЕЖИМЕ

Захаров А.А., Ameer Abed Jaddoa, Билалов Т.Р.,
Габитов Ф.Р., Гумеров Ф.М., Яруллин Р.С.

Казанский государственный технологический университет, Казань, Россия
E-mail: [bilalov t@mail.ru](mailto:bilalov_t@mail.ru)

В современных условиях рациональное использование топливно-энергетических ресурсов становится одним из важнейших факторов конкурентоспособности промышленных предприятий. Поэтому в конце XX века на фоне возрастания потребления энергии в области производства продукции, начался интенсивный поиск путей создания энергосберегающих и малоотходных технологий. В качестве одного из таковых было предложено использование в роли растворителей и экстрагентов суб- и сверхкритических флюидных сред.

Это предложение было обусловлено наличием аномального роста восприимчивости системы «жидкость-пар» в области, наиболее интересной с точки зрения применения сверхкритических флюидов, когда незначительные изменения давления вещества приводят к существенным изменениям его плотности и растворяющей способности. Это, в свою очередь, создает уникальную возможность использования сверхкритических флюидов в каталитической химии, в том числе в одной из важных промышленно реализованных реакций гидрирования жидких и газообразных фракций пиролиза нефтепродуктов.

Эти процессы проходят в присутствии дорогостоящих селективных палладиевых катализаторов, изготовление и регенерация которых является важным направлением энерго- ресурсосбережения в рамках оптимизации процессов каталитического гидрирования углеводородов.

Так, существующим и широко применяемым методом производства катализаторов данного вида является метод пропитки, который имеет ряд существенных недостатков, таких как потери активного металла с раствором, неравномерность распределения активных центров металла по носителю в

ЗАО-3

случае опрыскивания носителя раствором и общее снижение активности катализатора в случае пропитки с упариванием раствора.

Одним из вариантов решения этой проблемы является осуществление процесса пропитки пористой структуры подложки с использованием сверхкритических флюидов, что позволяет получать равномерное распределение целевого вещества как на поверхности носителя, так и в объёме его пор с минимальными потерями целевой компоненты.

Обзор опубликованных по данной тематике работ свидетельствует о наличии довольно большого числа металлоорганических комплексов благородных металлов, достаточно хорошо растворяющихся в сверхкритическом диоксиде углерода

Однако практически все эти комплексы содержат атомы серы и фосфора, часто негативно влияющие на работу катализатора. Поэтому с нашей точки зрения было бы более целесообразным использовать комплекс, не содержащий данных элементов. С другой стороны, этот комплекс должен быть достаточно устойчивым, легко синтезируемым и обладать невысокой температурой разложения. Всем вышеперечисленным требованиям довольно полно удовлетворяет бензонитрильный комплекс хлорида палладия $\text{PdCl}_2(\text{C}_6\text{H}_5\text{CN})_2$. Синтез катализатора проводился на экспериментальной установке, позволяющей проводить процесс импрегнации в статическом режиме. Результаты экспериментов представлены на рис. 1.

Из рисунка видно, что с ростом температуры и давления закономерно степень пропитки увеличивается, проходит через максимум и начинает снижаться. Это объясняется тем, что при более высоких значениях температуры и давления флюида плотность последнего достаточно высока, что не позволяет провести сброс давления из ячейки с требуемой интенсивностью. При этом в интервале температур 318,15 и 323,15 К и при давлениях от 200 до 210 бар наблюдается максимальная степень пропитки носителя.

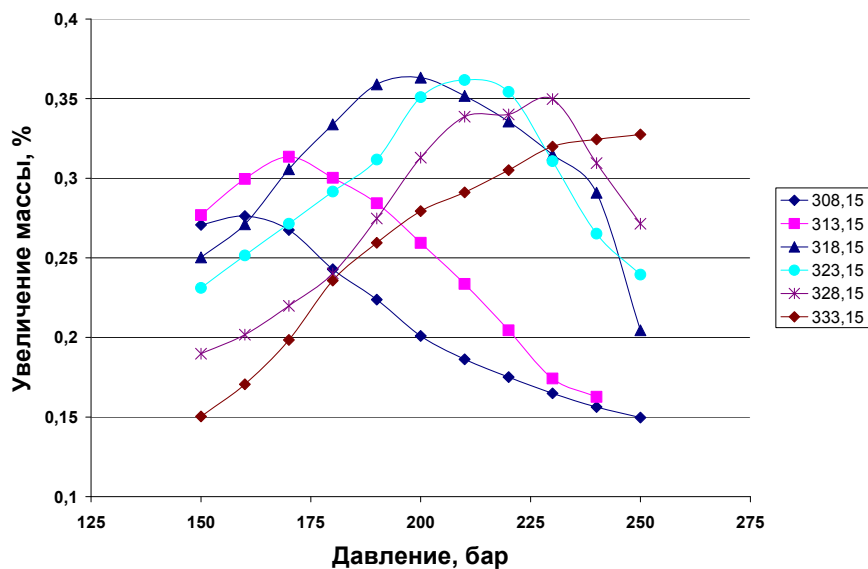


Рис. 1. Кинетика пропитки носителя катализатора бензонитрильным комплексом хлорида палладия в интервале температур от 308,15 до 333,15 К и давлений от 150 до 250 бар

Литература

- [1] Боресков Г.К. Гетерогенный катализ. М.: Наука, 1986. 298 с.
- [2] Мухлёнов И.П., Допкина Е.И., Дерюжина В.И., Сороко В.Е. Технология катализаторов. // И.П. Мухлёнов, Е.И. Допкина, В.И. Дерюжина, В.Е. Сороко. Л., Химия, 1989, 272 с.
- [3] Гумеров Ф.М., Сабирзянов А.Н., Гумерова Г.И. Суб- и сверхкритические флюиды в процессах переработки полимеров. // Ф.М. Гумеров, А.Н. Сабирзянов, Г.И. Гумерова. К.: ФЭН, 2000. 328 с.
- [4] Билалов Т.Р., Гумеров Ф.М. Производство и регенерация катализаторов. // Т.Р. Билалов, Ф.М. Гумеров. Lambert Academic Publishing, 2011. 153 с.

КАТАЛИТИЧЕСКАЯ ОЧИСТКА ЛЕГКОГО УГЛЕВОДОРОДНОГО СЫРЬЯ ОТ СЕРНИСТЫХ СОЕДИНЕНИЙ НА НОВОКУЙБЫШЕВСКОМ НХК

Коробков Ф.А., Вильданов А.Ф., Комлева Т.И.

ОАО «Волжский научно-исследовательский институт углеводородного сырья» (ОАО «ВНИИУС»), Казань, ул. Н. Ершова, 35-А, vniius.4lab@mail.ru

Описан опыт внедрения и эксплуатации процессов щелочно-каталитической очистки (процесс ДМД-2) легкого углеводородного сырья (фр. C₃-C₅) от сероводорода и меркаптанов, и-пентана от диметилсульфида методом азеотропной ректификации, сернисто-щелочных стоков путем окисления сульфида натрия на гетерогенном фталоцианиновом катализаторе КС. Доказаны на практике очевидные преимущества гомогенного катализатора ИВКАЗ перед гетерогенными фталоцианиновыми катализаторами КС и КСМ в процессах демеркаптанизации легкого углеводородного сырья и окислительной очистки сернисто-щелочных стоков.

Разработана технология безводородной очистки сырья (широкий фракции легких углеводородов) и целевых продуктов (C₃, C₄, и-C₅, н-C₅) газофракционирующих установок от сернистых соединений (H₂S+RSH+COS+CH₃-S-CH₃) по схеме:

- очистка ШФЛУ от сероводорода и меркаптанов по технологии ДМД-2 (щелочно-каталитическая очистка с гомогенным катализатором ИВКАЗ);
- очистка пропана от карбонилсульфида (COS) горячей щелочью с регенерацией щелочи в регенераторе процесса ДМД-2) или адсорбцией на адсорбенте Selexsorb-COS;
- очистка i-пентана от диметилсульфида азеотропной отгонкой ДМС;
- окислительно-каталитическая очистка сернисто-щелочных стоков по технологии Серокс-W с использованием гомогенного катализатора ИВКАЗ.

Капитальные затраты процесса безводородной сероочистки ШФЛУ и фракций C₃, и-C₅ в 6-7 раз, а эксплуатационные затраты в 4-5 раз ниже, чем процесса гидроочистки.

ПАРЦИАЛЬНОЕ ОКИСЛЕНИЕ ПРОПАН-БУТАНОВОЙ СМЕСИ НА ПОЛИОКСИДНОМ КАТАЛИЗАТОРЕ

Масалимова Б.К.

*Аркалыкский государственный педагогический институт им. И. Алтынсарина,
Аркалык, Казахстан, massalimova15@mail.ru*

Нахождение путей активации и вовлечения в реакции неполной окислительной конверсии C_1 - C_4 алканов с учетом их широкого распространения в составе природного и нефтяного газов в Республике Казахстан может являться неисчерпаемым источником для синтеза разнообразных продуктов органического синтеза. Водород, образующийся в составе продуктов окислительной конверсии алканов, представляет самостоятельный интерес как товарный продукт. Производится водород электрохимическим способом, методами каталитического крекинга и паровой конверсии. В США существует промышленность водородных топлив и поэтому получению водорода или его смесей с другими легкосгораемыми углеводородными компонентами уделяется значительное внимание [1].

На основании проведенного анализа можно представить, что наиболее рациональным путем получения H_2 , либо H_2 в смеси с другими легко окисляющимися продуктами является каталитический – паровая конверсия, либо окислительное дегидрирование C_1 - C_4 алканов с образованием водорода, спиртов, бензиноподобных продуктов. Принимая во внимание крупные запасы алканов в Казахстане, их нерациональное использование, отсутствие промышленных способов переработки, углубленное развитие исследований по разработке катализаторов и процессов синтеза водорода из алканов представляет теоретический и практический интерес [2].

Проведены исследования по окислительному превращению сжиженного нефтяного газа (пропан-бутановой смеси) воздухом в оксигенаты, H_2 , H_2 -содержащие композиции в реакционных смесях с содержанием пропан-бутана от 14 до 80 % и кислорода от 4 до 18 % при температурах (Т) 573-873 К и объемных скоростях (W) $330-15000\text{ ч}^{-1}$. В качестве катализаторов испытаны моно-, би-, полиоксидные катализаторы, содержащие MoCrGa, нанесенные на природные белые глины (ПБГ).

3АО-5

При варьировании содержания активного компонента от 1 до 10% на носителе показано, что наиболее оптимальным являлся трехкомпонентный 1 % MoCrGa/ПБГ катализатор, на котором получено до 42,72 % водорода в катализате (9,54,0 % O₂, 27,27 % N₂, 35,92 % пропан-бутановой смеси и 27,27 % аргона). С повышением температуры в продуктах реакции обнаружены C₂H₄, H₂, CO, CO₂. Проведены испытания 1 % MoCrGa/ПБГ при различных объемных скоростях от 330 до 15000 ч⁻¹. Для 1 % MoCrGa/ПБГ наиболее оптимальным является 3150 ч⁻¹ для синтеза водорода. При W = 3150 ч⁻¹ получено до 70,0 % водорода. Исследования по варьированию соотношения исходных компонентов реакционной смеси позволили определить наиболее подходящие составы для осуществления процесса. В результате варьирования концентрации O₂ от 3,8 до 18,0 % в смеси показано, что при содержании O₂ равном 15,0 % и пропан-бутановой смеси 14,3 % получены высокие результаты по выходу водорода (89,92 %) при 873К на 1 % MoCrGa/ПБГ.

Таким образом, приведенные выше результаты исследования неполной окислительной конверсии пропан-бутановой смеси на нанесенных на белые природные глины полиоксометаллатах молибдена, хрома, галлия позволили показать, что преимущественный состав продуктов определяется температурой, соотношением компонентов реакционной смеси, временем контакта, составом катализатора. Оптимальными для синтеза богатых по водороду углеводородных смесей являются катализаторы 1 % MoCrGa на природные белые глины.

Проведенные исследования показали, что процесс протекает в сторону окисления, окислительного дегидрирования и крекинга [2].

Литература

- [1] Закумбаева Г.Д. Каталитическая переработка низкомолекулярных углеводородов. Алматы. 2011. 328с.
- [2] S.A. Tungatarova, B.K. Massalimova, K.Dossumov. Partial oxidation of propane-butane to acetone and acetaldehyde // 9th Novel Gas Conversion Symposium. May 30th-June 3rd 2010. Lyon, France. P.194.

ГЕТЕРОГЕННО-КАТАЛИТИЧЕСКАЯ КОНДЕНСАЦИЯ ОРГАНИЧЕСКИХ КИСЛОТ С НОРБОРНЕНОМ

Раскильдина Г.З.¹, Мустафина Э.А.¹, Казакова А.Н.¹, Михайлова Н.Н.¹,
Григорьева Н.Г.², Злотский С.С.¹

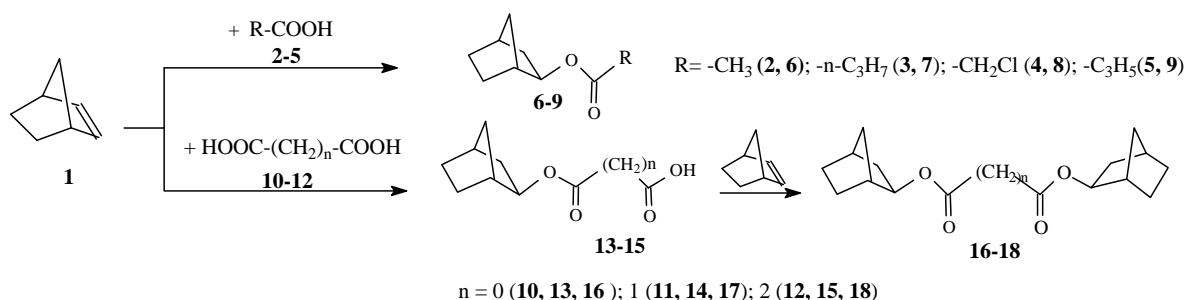
¹Уфимский государственный нефтяной технический университет,
Уфа, Космонавтов, 1, graskildina444@mail.ru

²Институт нефтехимии и катализа РАН, Уфа

В промышленности и лабораторной практике синтез моно- и диэфиров осуществляют присоединением спиртов и карбоновых кислот к олефинам в присутствии минеральных и органических кислот Льюиса и Бренстеда, катионитов и др. В то же время, подавляющее большинство предложенных методов характеризуется недостаточно высокой конверсией и селективностью, включает применение дорогих растворителей и сопровождается образованием значительных количеств побочных продуктов и сточных вод.

В этой связи наиболее актуальным, с точки зрения экологической безопасности, улучшения и упрощения технологии, является применение гетерогенных катализаторов, в частности, синтетических кристаллических алюмосиликатов – цеолитов, выпускаемых в промышленном масштабе.

Исследовано взаимодействие норборнена **1** с моно- (уксусной **2**, н-масляной **3**, хлоруксусной **4**, метакриловой **5**) и дикарбоновыми кислотами (щавелевой **10**, малоновой **11**, янтарной **12**) в присутствии цеолита H-Beta.



В изученных условиях (мольное соотношение норборнен : кислота = 1 : 4, 20 % мас. катализатора H-Beta, $T = 90$ °C) при полной конверсии норборнена **1** за четыре часа образуются соответствующие сложные эфиры **6-9** с селективностью до 99 %.

3АО-6

Отметим, что в тех же условиях с увеличением продолжительности реакции селективность образования диэфиров **16-17** возрастает, и через 4 часа в реакционной массе моноэфиры **13-15** почти отсутствуют.

Методом конкурентных реакций оценена относительная активность монокарбоновых кислот **2-5** и установлено, что монохлоруксусная **4** и метакриловая **5** кислоты в 6 раз менее активны уксусной **2**.

Структуры сложных эфиров доказаны методами одномерной (ЯМР ^1H , ^{13}C) и двумерной гомо- (COSY) и гетероядерной (HSQC, HMBC) спектроскопии. Так, сигналы ЯМР ^{13}C атома С-7 экзо-конфигурации производных норборнена **6-9**, **13-15** и **16-18** расположены в более сильном поле ($\delta_{\text{C-7}} = 35.6 \dots 36.2$ м.д.) по сравнению с сигналом соответствующего углеродного атома *эндо*-изомера (~ 40 м.д.), что в нашем случае не обнаружено.

Полученные результаты показывают, что цеолитный катализатор H-Beta может быть успешно использован в синтезе различных сложных эфиров.

РЕГЕНЕРАЦИЯ КАТАЛИЗАТОРОВ МЕТОДОМ СВЕРХКРИТИЧЕСКОЙ ФЛЮИДНОЙ ЭКСТРАКЦИИ

Сагдеев К.А.¹, Галлямов Р.Ф.¹, Галимова А.Т.¹,
Сагдеев А.А.¹, Гумеров Ф.М.², Яруллин Р.С.³

¹Нижнекамский химико-технологический институт (филиал) ФГБОУ ВПО
«Казанский национальный исследовательский технологический
университет», Нижнекамск, sagdeev_aa@mail.ru

²ФГБОУ ВПО «Казанский национальный исследовательский
технологический университет», Казань

³ОАО «Татнефтехиминвест-холдинг», Казань

Регенерация катализаторов является одной из ключевых проблем в обеспечении технико-экономической эффективности подавляющего большинства процессов нефтепереработки и нефтехимии.

Одним из перспективных методов регенерации закоксованных катализаторов является процесс сверхкритической флюидной экстракции (СКФЭ). В этом случае рабочая среда, находящаяся в сверхкритическом флюидном состоянии, уникальным образом сочетает в себе растворяющую способность, традиционно присущую жидким органическим растворителям, а также низкую вязкость и высокую диффузионность, характерные газообразным средам. Последнее обеспечивает высокие массообменные характеристики процессам с участием сверхкритических флюидов [1].

Настоящая работа посвящена изучению возможности использования СК-СО₂ для регенерации отработанных катализаторов с предприятия ОАО «Нижнекамскнефтехим» (никель на кизельгуре, оксид алюминия активный, алюмопалладиевый катализатор LD-265). С этой целью создана экспериментальная установка, защищенная патентом РФ [2], которая позволяет реализовать исследование СКФЭ - процесса.

Регенерацию катализаторов проводили при температурах 70 и 150 °С и давлениях 10, 20 и 30 МПа с использованием чистого и модифицированного СК-СО₂. В качестве примера на рисунке 1 приведен характер изменения массы алюмопалладиевого катализатора LD-265 в процессе СК-СО₂-экстракционной регенерации, осуществленной при температурах 70° и 150 °С и давлениях 20 МПа и 30 МПа. Повышение температуры и давления положительно сказываются на процессе регенерации катализаторов, при этом наблюдается

потеря массы регенированных образцов катализатора, что указывает на возможность удаления отложений кокса.

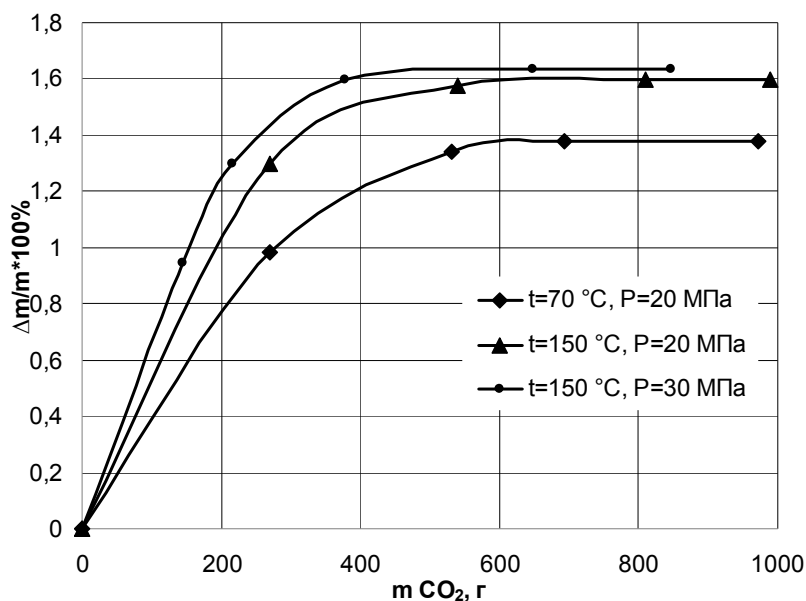


Рис. 1. Изменение массы катализатора LD-265 в процессе его регенерации в зависимости от массы, участвующего в процессе экстрагента (чистый CO₂)

Кроме того, в рамках данного исследования проведены измерения селективности и конверсии регенированного катализатора оксид алюминия активный на установке парофазной дегидратации МФК и активности регенированного катализатора никель на кизельгуре на импульсной микрокаталитической установке.

Результаты комплексного термического анализа, ИК-спектры и восстановленная активность отработанных катализаторов свидетельствуют об удалении дезактивирующих соединений с поверхности катализаторов, что подтверждает возможность использования СКФЭ-процесса в целях регенерации данных катализаторов. Большой эффект может быть достигнут изменением параметров осуществления процесса, а также модифицированием экстрагента (прежде всего введением той или иной полярной добавки).

Литература

- [1] Ф.М. Гумеров, А.Н. Сабирзянов, Г.И. Гумерова. Суб- и сверхкритические флюиды в процессах переработки полимеров. Изд. «ФЭН», 2000, 328 С.
- [2] Патент на полезную модель РФ № 133012 опубли. 10.10.2013.

ГИДРООЧИСТКА РАФИНАТА СЕЛЕКТИВНОЙ ОЧИСТКИ НА $\text{Ni}_6\text{-PW}_{12}/\text{Al}_2\text{O}_3$ КАТАЛИЗАТОРЕ

Сафронова Т.Н.¹, Томина Н.Н.², Пимерзин А.А.²

¹*Министерство лесного хозяйства, охраны окружающей среды и природопользования Самарской области, Самара, Россия*

²*ФГБОУ ВПО Самарский государственный технический университет, Самара, Россия, tominann@yandex.ru*

По доказанным запасам углеводородов в рейтинге нефтяных держав Россия занимает одну из первых строчек. При этом качественные показатели нефти имеют динамику к ухудшению из-за прироста доли высокосернистых нефтей с высокой плотностью. Это повлечет за собой реконструкцию нефтеперерабатывающих заводов в направлении развития и углубления гидрогенизационных процессов. Это затронет как производство топлив, так и базовых масел. Именно в сырье для производства базовых масел сконцентрированы трудно превращаемые полициклические сернистые соединения и ароматические углеводороды. В данной работе проведено исследование гидродесульфуризации сераорганических соединений и гидрирования ароматических углеводородов масляных фракций в присутствии катализатора на основе PW_{12} -ГПК при получении базовых масел II группы.

Для проведения гидроочистки использовался рафинат II погона селективной (фенольной) очистки НЗМП. Для сырья и гидрогенизатов определялись физико-химические свойства и групповой химический состав по единым стандартным методикам. Определение содержания общей серы проводили с помощью рентгенофлуоресцентного анализатора Shimadzu EDX800HS. Групповой углеводородный состав определялся жидкостно-адсорбционной хроматографией (ЖАХ) по методике СвНИИНП. Содержание парафино-нафтеновых (насыщенных) углеводородов определялось также методом сульфирования пробы 100 %-ной H_2SO_4 с контролем полноты сульфирования формалитовой пробой. Содержание конденсированных ароматических углеводородов определялось методом УФ-спектроскопии на приборе UV-1700 Shimadzu.

Катализаторы готовили пропиткой оксида алюминия совместным пропиточным раствором соединений активных компонентов. В качестве исходных соединений для введения вольфрама использовалась реактивная фосфорновольфрамовая гетерополикислота 12 ряда. Использовался также

3АО-8

карбонат Ni. Катализатор сушили при температурах 80, 100 и 120 °С по 2 часа. Определение содержания металлов в предварительно прокаленном при 550 °С катализаторе проводили методом рентгенофлуоресцентного анализа (Shimadzu EDX800HS) по специально построенным калибровочным зависимостям. Жидкофазное сульфидирование проводили непосредственно перед испытанием катализатора.

Результаты проведения процесса гидроочистки рафината селективной очистки на Ni_6-PW_{12}/Al_2O_3 катализаторе при давлении 4,0 МПа, кратности циркуляции водорода 500 нл/л сырья при различных температурах и объемных скоростях подачи сырья приведены в таблице. Как видно из приведенных данных, снижение содержания серы до уровня менее 300 ppm наблюдается при температуре 330 °С. При всех параметрах проведения процесса содержание парафино-нафтеновых углеводородов превышает 90 %, а индекс вязкости превышает 80 п.

Таблица. Результаты гидроочистки рафината в присутствии NiW/Al_2O_3 катализатора.
Р = 4.0 МПа, Кц = 500 нл/л

Наименование показателей							
Температура в реакторе, °С	Сырье	300	300	300	330	330	330
ОСПС, ч ⁻¹		2.0	1.0	0.5	2.0	1.0	0.5
Индекс вязкости		108	127	106	102	-	107
Содержание, % масс.							
– легкие ароматические	12,07	10.39	16.49	9.88	5.97	5.79	7.86
– средние ароматические	14,26	6.57	7.50	3.61	2.78	10.54	6.70
– смолы	0,36	0.37	0.31	0.79	0.42	0.15	0.18
Парафино-нафтеновые, % масс., метод сульфирования	80,1	94.9	95.7	95.5	95.2	94.75	97.4
Содержание серы, ppm	10000	1055	770	406	229	126	50

Таким образом, показано, что предложенный в данной работе наноструктурированный катализатор гидроочистки может быть использованы для производства базовых масел II группы по API как при давлении до 4,0 МПа (на существующих установках гидроочистки масляного сырья типа Г-24), так и на вновь строящихся установках, использующих более высокое давление водорода.

КАТАЛИТИЧЕСКИЕ СИСТЕМЫ НА ОСНОВЕ ВЫСОКОПОРИСТЫХ ЯЧЕИСТЫХ МАТЕРИАЛОВ ДЛЯ ПРОЦЕССОВ ГИДРООЧИСТКИ И ГИДРОИЗОМЕРИЗАЦИИ НЕФТЯНЫХ ФРАКЦИЙ

Степанов С.Г.¹, Груданова А.И.^{1,2}, Чернышева Е.А.¹, Козлов И.А.³

¹РГУ нефти и газа им. И.М. Губкина, Москва, Ленинский пр., 65, к. 1,
stepanov_s_g@mail.ru

²ОАО «ВНИИ НП», Москва

³ЗАО «Русский катализатор», Москва

Проблема обеспеченности отечественными катализаторами в настоящее время является актуальной практически для всех процессов нефтепереработки. Доля импорта в потреблении катализаторов российскими нефтеперерабатывающими предприятиями составляет 30-35%, что показывает довольно ощутимое присутствие иностранных компаний на рынке катализаторов. В связи с этим приоритетное значение приобретают работы по созданию новых каталитических систем, конкурентоспособных на рынке, использование которых позволяет организовать технологические процессы в соответствии с принципами энерго- и ресурсоэффективности и обеспечить получение продукции современного уровня качества.

Настоящее исследование относится к альтернативному направлению катализа, включающему переход от насыпных зернистых катализаторов к блочным системам ячеистой и сотовой структуры. Эффективное промышленное использование высокопористых ячеистых материалов (ВПЯМ) (процессы газоочистки, химические реакции индивидуальных углеводородов, дожиг выхлопных газов и др.), наряду с наличием ряда важных преимуществ, присущих подобным системам, определило возможность их использования в процессах нефтепереработки и нефтехимии. В рамках исследований разработаны катализаторы для процессов гидрогенизационного облагораживания нефтяных фракций на основе оксида алюминия или диоксида циркония и металлов VIII группы Периодической системы. Так гидроочистка бензина каталитического крекинга наиболее эффективно проходила на циркониевом катализаторе с содержанием палладия не более 0,2 % масс. Снижение концентрации серы до значений ниже 10 ppm и гидрирование непредельных соединений сопровождалось изомеризацией n-парафиновых углеводородов, что способствовало сохранению октановых характеристик бензина. Основным преимуществом предложенных катализаторов по

сравнению с насыпными системами является возможность ведения процесса в значительно более мягких условиях ($T = 200\text{ }^{\circ}\text{C}$, $P = 1-1,5\text{ МПа}$), что обусловлено низким гидравлическим сопротивлением слоя катализатора, повышенным коэффициентом использования внутренней поверхности, равномерным распределением массо- и теплообмена по сечению реактора.

Аналогичный эффект изомеризации был получен при гидрооблагораживании дизельных фракций. В результате проведения процесса помимо обессеривания наблюдалось снижение температур помутнения и предельной температуры фильтруемости топлива. Результаты послужили предпосылкой исследований по разработке катализаторов для процесса изодепарафинизации (гидроизомеризации) дизельных фракций, как наиболее перспективного среди других технологий получения низкозастывающих дизельных топлив. Эксперименты по созданию блочных систем по типу традиционных бифункциональных катализаторов изодепарафинизации, содержащих цеолиты и гидрирующие металлы, не привели к положительным результатам, поскольку нанесение значительного количества цеолита на носитель оказалось невозможным. После всех стадий приготовления, включающих сушку и прокаливание, часть цеолита оставалась в порошкообразной форме, прочно не задерживаясь в структуре блока, в связи с чем, происходило его вымывание из катализатора при проведении процесса. Дальнейшее развитие получило направление синтеза на основе диоксида циркония с приданием ему кислотной функции использованием гетерополикислот. Серная кислота в данном случае является менее подходящим агентом, поскольку обеспечивает высокую кислотность, способствующую преобладанию реакций крекинга над реакциями изомеризации, что приводит к снижению выхода целевого продукта. Полученные результаты являются основой для проведения дополнительных исследований, направленных на усовершенствование каталитической композиции и повышение стабильности работы катализатора.

Литература

- [1] А.И. Груданова, Е.А. Чернышева, И.А. Козлов «Применение катализаторов на основе высокопористых ячеистых материалов в процессах облагораживания нефтяных фракций». Материалы VIII Международной конференции «Химия нефти и газа», Томск, 2012. с. 414-416.
- [2] Козлов А.И. Блочные ячеистые катализаторы в жидкофазных процессах восстановления и нитрования ароматических соединений. Дисс. на соискание степени доктора тех. наук. М.: РХТУ, 2006. 197 с.

ДВУХКОМПОНЕНТНЫЕ МАССИВНЫЕ КАТАЛИТИЧЕСКИЕ СИСТЕМЫ ГИДРОГЕНОЛИЗА

Федущак Т.А.¹, Уймин М.А.², Акимов А.С.¹, Петренко Т.В.¹, Восмеригов А.В.¹

¹Институт химии нефти СО РАН, 634055 Томск, пр-т Академический, 4,
E-mail: taina@ipc.tsc.ru

²Институт физики металлов УрО РАН, Екатеринбург

В области создания и совершенствования каталитических систем гидроочистки топливных фракций, значительное количество исследований последнего десятилетия касается синтеза массивных каталитических систем. Для высокодисперсных полиметаллических (Ni-Mo, Co-Mo или Ni-Mo-W) массивных сульфидных катализаторов, полученных методом соосаждения, показана высокая эффективность в самых различных гидропроцессах.

В настоящей работе методом механоактивации (МА) были получены в одну стадию массивные катализаторы состава $\text{MoS}_2 + \text{MoC}(\text{Co})$ и $\text{MoC} + \text{Co}$, на основе крупнодисперсных товарных порошков (как размерных прекурсоров; время МА 8 ч; весовое отношение промотора к активному компоненту 1 : 7); исследована их активность в модельной реакции гидрогенолиза дибензотиофена (ДБТ); определен состав продуктов реакции методом хроматомасспектрометрии (ХМС).

Из данных гистограмм, приведенных на рис. 1-2 следует, что наибольшую активность (которой соответствует меньшее содержание серы и большее значение константы скорости) в модельной реакции, проявляет каталитическая система $\text{Co} + \text{MoS}_2$ ($S_{\text{ост}} = 25$ ppm; константа скорости гидрогенолиза ДБТ $k = 0,68 \text{ ч}^{-1}$).

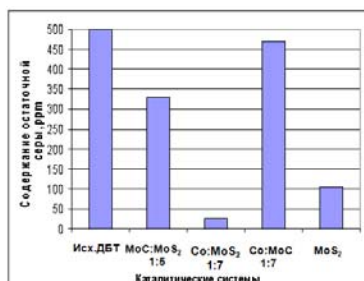


Рис. 1. Содержание $S_{\text{ост}}$ в модельной реакции для разных катализаторов

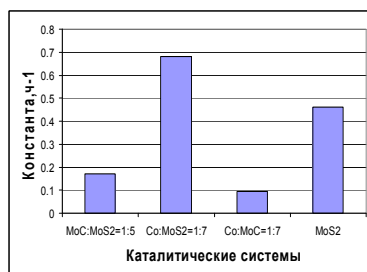


Рис. 2. Константы скорости гидрогенолиза ДБТ для катализаторов



Рис. 3. Состав продуктов гидрогенолиза ДБТ для системы $\text{Co}:\text{MoS}_2$

Для катализатора $\text{Co} + \text{MoS}_2$ содержание бифенила (БФ) в гидрогенизате на протяжении 7 часов практически постоянно и составляет 75-80 % (ХМС, рис. 3).

ЗАО-10

При этом содержание циклогексилбензола (ЦГБ) незначительно возрастает (от 13 до 22 %). Тетрагидродибензотиофен (ТГДТ) зарегистрирован через 0,5 часа в количестве 13 % с дальнейшим его понижением до уровня 3 %.

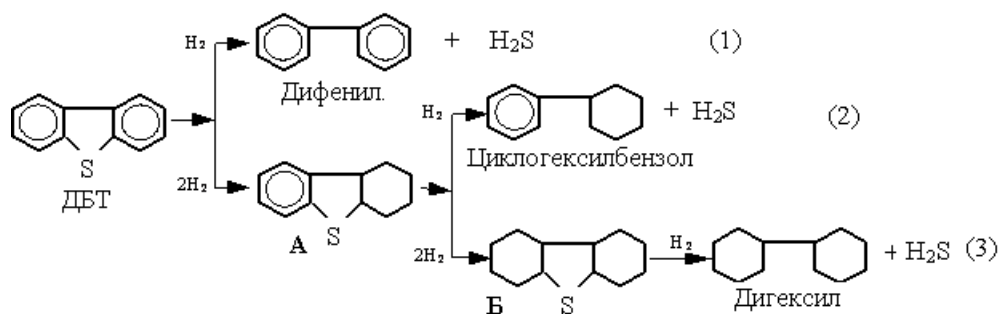


Рис. 4. Схема превращения ДБТ

В соответствии со схемой реакций превращения ДБТ (рис. 4), образование тех или иных продуктов обусловлено различными маршрутами модельной реакции – по «крекирующему» механизму (с разрывом связи C–S и образованием БФ), или «гидрирующему», с образованием ТГДТ и ЦГБ. Примечательно, что для системы $\text{MoC} : \text{MoS}_2 = 1 : 5$, основным продуктом реакции является БФ (96-100 %, рис. 5), что соответствует практически полному протеканию реакции через стадию крекинга C–S связи, в то время как для собственно MoS_2 реакция происходит параллельно по двум маршрутам (количество БФ чуть превышает 50 %). В присутствии MoC как активного компонента (система $\text{Co} : \text{MoC} = 1 : 7$), конверсия ДБТ низка ($k = 0,1 \text{ ч}^{-1}$; $S_{\text{ост}} = 452 \text{ ppm}$), продукт на 70 % представляет собой БФ.

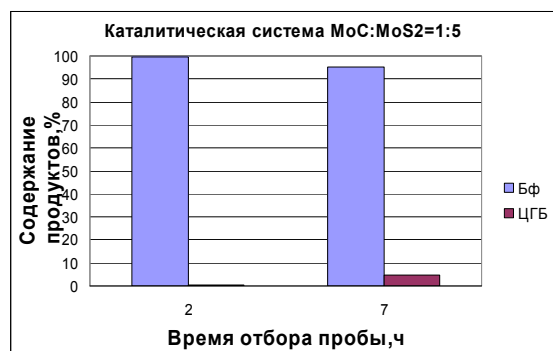


Рис. 5. Состав продуктов для $\text{MoC} + \text{MoS}_2$

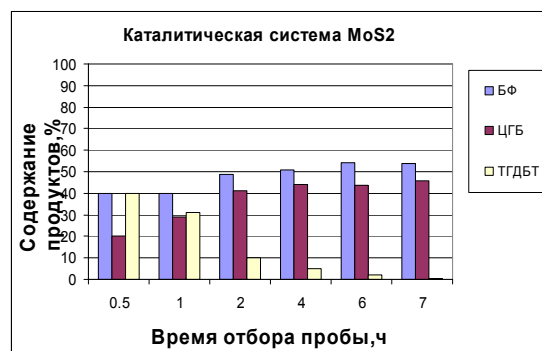


Рис. 6. Состав продуктов гидрогенолиза ДБТ в присутствии MoS_2

Таким образом, впервые в одну стадию твердофазным способом получена массивная двухкомпонентная система с высокой степенью гидродесульфирования ДБТ.

Работа выполнена при финансовой поддержке Президиума РАН (Программа № 27-50).

ПОЛУЧЕНИЕ ДИЗЕЛЬНЫХ ТОПЛИВ С УЛУЧШЕННЫМИ ЭКОЛОГИЧЕСКИМИ И ЭКСПЛУАТАЦИОННЫМИ ХАРАКТЕРИСТИКАМИ НА ОСНОВЕ ПРОЦЕССА ИЗОДЕПАРАФИНИЗАЦИИ

Чернышева Е.А.¹, Капустин В.М.¹, Груданова А.И.^{1,2}, Болдушевский Р.Э.¹

¹*РГУ нефти и газа имени И.М. Губкина, Москва,
Ленинский пр-т, д. 65, к. 1, elenchernysheva@mail.ru*

²*ОАО «ВНИИ НП», Москва*

В настоящее время выпуск моторных топлив жестко ориентирован на требования экологического законодательства. Разработка новых технических решений для производства бензинов, реактивных, дизельных топлив требует комплексного подхода, предполагающего выбор технологий, способных обеспечить выработку эффективных в эксплуатации продуктов, применение которых позволит снизить техногенную нагрузку на окружающую среду.

Процессы производства дизельных топлив для холодного и арктического климата, должны быть направлены, в первую очередь, на улучшение низкотемпературных и цетановых характеристик, как важнейших эксплуатационных показателей качества, и кроме того, обеспечивать уменьшение концентрации полициклических ароматических углеводородов с точки зрения экологической безопасности. Решение такой задачи при одновременном сохранении высокого выхода целевого продукта возможно благодаря использованию катализаторов изодепарафинизации с усиленной гидрирующей активностью, разработка которых требует сложных системных исследований, включающих как выбор оптимальной композиции катализатора, так и определение технологического режима процесса изодепарафинизации, при котором будет достигаться максимум активности и селективности его работы.

В настоящее время разработки в данной области осуществляются сотрудниками лаборатории гидрогенизационных процессов получения моторных топлив ОАО «ВНИИ НП» совместно с кафедрой технологии переработки нефти РГУ нефти и газа имени И.М. Губкина. Начальный этап исследований проведен в рамках Федеральной целевой программы «Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития научно-

ЗАО-11

технологического комплекса России на 2007-2013 годы» при финансовой поддержке Министерства образования и науки Российской Федерации.

Сотрудниками кафедры технологии переработки нефти в рамках проекта проведены комплексные исследования продуктов процесса изодепарафинизации, полученных при испытании катализаторов различного состава, на основании которых оценена эффективность работы синтезированных образцов, установлены основные закономерности процесса, осуществлен выбор композиции катализатора процесса изодепарафинизации оптимального химического состава. По результатам анализа качества продуктов выданы рекомендации по обеспечению наиболее эффективного отбора целевой дизельной фракции от исходного гидрогенизата, предложены пути использования бензина-отгона, выделяющегося в виде побочного продукта процесса изодепарафинизации, установлено соответствие характеристик полученного дизельного топлива требованиям нормативной документации, рекомендованы возможные классы выпуска топлива в соответствии с ГОСТ Р 52368-2005.

Проведенные исследования являются основой для создания отечественной энергоэффективной технологии получения дизельных топлив для холодных климатических зон с улучшенными экологическими и эксплуатационными характеристиками. Разработка технологий и широкомасштабное внедрение новых мощностей, позволяющих вырабатывать дизельное топливо зимних и арктических сортов, эксплуатация которых будет оказывать минимальную техногенную нагрузку на окружающую среду, в требуемом объеме, является необходимым условием удовлетворения потребности России в высококачественных низкозастывающих дизельных топливах и нивелирования существующего дефицита.

Литература

- [1] А.И. Груданова, В.А. Хавкин, Л.А. Гуляева и др. «Перспективные процессы производства дизельных топлив для холодного и арктического климата с улучшенными экологическими и эксплуатационными характеристиками. Мир нефтепродуктов, № 12, 2013. с. 3-7.
- [2] А.В. Зуйков, Е.А. Чернышева, Ю.В. Сидоров, В.А. Хавкин, Л.А. Гуляева «Особенности производства малосернистого дизельного топлива с низким содержанием полициклических ароматических углеводородов». Нефтепереработки и нефтехимия, № 1, 2013. с. 11-15.
- [3] ГОСТ Р 52368-2005 (ЕН 590:2009). Топливо дизельное ЕВРО. Технические условия (с изм. № 1 от 1 марта 2012 г.).

РЕКЛАМА

Группа компаний Центр «ХромоСиб» – Дилер и Сервисный центр по лабораторному хроматографическому и технологическому оборудованию: газовые хроматографы «ХРОМОС», каталитические установки и системы



водо- и газоподготовки. Мы осуществляем полный комплекс работ и услуг – подготовка ТЗ на производство оборудования, комплектация, поставка, ввод в эксплуатацию, гарантийное/техническое/методическое сопровождение.

ГАЗОВЫЙ ХРОМАТОГРАФ «ХРОМОС GX-1000»

Технические и функциональные характеристики:

- компактный моноблок с модульной структурой элементов;
- термостат колонок (ТК) на 14 или 19 литров;
- зон нагрева до 11-ти, в т.ч. на крышке ТК до 6-ти;
- детекторы: ПИД, ДТП, ПФД, ТИД, ЭЗД, ФИД, ГИД;
- одновременная работа до 4-х детекторов в любом сочетании;
- электронные регуляторы газового потока (РГП) до 16-ти;
- устройства ввода: испаритель, кран и др.;
- краны-дозаторы/переключатели 4/6/8/10/12/14 портовые;
- установка до 5-6 хроматографических колонок;
- размещение до 3-4-х устройств ввода в любом сочетании.

Вспомогательное оборудование и комплектующие:

- генераторы водорода, воздуха, азота; системы очистки;
- фазы, носители, сорбенты, насадочные колонки;
- капиллярные колонки ведущих мировых производителей;
- септы, ферулы, шприцы и микрошприцы, виалы, ГСО, ПГС.

И тысячи других наименований для ГХ/ВЭЖХ от Agilent, SGE, Restek, VICI, Supelco !

ТЕХНОЛОГИЧЕСКОЕ ОБОРУДОВАНИЕ

- каталитические установки низкого и высокого давления: проточные и проточно-циркуляционные;
- установка определения общей поверхности и пористости твердых тел «МУЛЬТИСОРБ»;
- установка определения активной поверхности нанесенных металлов «ХЕМОСОРБ»;
- формироваель/калибратор и измерители газовых потоков.



644050, г. Омск, ул. Химиков, 25,
т/ф. (3812)67-23-35, 90-60-33, 51-60-98,
mail@chromosib.ru, www.chromosib.ru

«Катализ в промышленности» – это единство знаний и опыта ученого, инженера, производителя и потребителя катализаторов



Журнал «Катализ в промышленности» публикует новые результаты научно-исследовательских работ отраслевых и академических институтов, научных и промышленных центров, ВУЗов России и зарубежья; анализирует опыт производства и использования катализаторов, носителей, сорбентов в различных отраслях промышленности, представляет новые решения в сфере каталитических технологий, освещает итоги научных конференций.

Журнал имеет англоязычную версию; включен ВАК в перечень научных журналов для опубликования результатов диссертационных исследований, реферируется в БД SCPlus, РЖ ВИНТИ и БД РИНЦ (рус.), в БД Scopus (англ.)

Подписка осуществляется агентствами «Роспечать» (индекс 80677) и АПР (индекс 40958), а также непосредственно в редакции.

СПИСОК УЧАСТНИКОВ

Froment Gilbert

Texas A&M University, USA
E-mail: gilbert.froment@live.com

Herskowitz Moti

Ben-Gurion University of the Negev
Beer-Sheva, Israel
E-mail: vpdrd@bgu.ac.il

Malyschew Alexander

SASOL Germany GmbH
20537 Гамбург
Тел.: +49 406 3684 1244
Факс: +49 406 3684 1944
E-mail: alexander.malyschew@de.sasol.com

Towler Gavin P.

UOP, A Honeywell Company
Des Plaines, IL 60017, USA
E-mail: gavin.towler@honeywell.com

Александров Павел Васильевич

Институт катализа им. Г.К. Борескова
СО РАН
630090 Новосибирск
Факс: +7 (383) 330 8056
E-mail: aleksandrov@catalysis.ru

Алексеенко Людмила Николаевна

ОАО «Всероссийский научно-исследовательский институт по переработке нефти»
111116 Москва
Тел.: +7 (495) 361 2760, доб.13 24
Факс: +7 (495) 361 2680
E-mail: alekseenkoLN@vniinp.ru

Алиев Рамиз Рзаевич

ОАО «Всероссийский научно-исследовательский институт по переработке нефти»
111116 Москва
Тел.: +7 (495) 787 4887, доб.13 69
Факс: +7 (495) 361 2680
E-mail: beloskurskayalv@vniinp.ru

Аль Мажиди Мохаммед Хассан

Университет Вавилона
Вавилон, Ирак
Тел.: 07801712670
E-mail: idaanm@yahoo.com

Анисимов Александр Владимирович

Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова
119991 Москва
Тел.: 8 (495) 939 1227
Факс: 8 (495) 932 8846
E-mail: sulfur45@mail.ru

Афанасьев Павел

Université Claude Bernard Lyon
Lyon, France
E-mail: pavel.afanasiev@ircelyon.univ-lyon1.fr

Аль-Вадхав Хуссейн Али

Университет Хадджды, Йемен
E-mail: al-zeer@mail.ru

Бекмухамедов Гияз Эдуардович

Казанский (Приволжский) федеральный университет
420008 Казань
Тел.: +7 (843) 231 5346
E-mail: giyjaz413@yandex.ru

Белинская Наталия Сергеевна

Томский политехнический университет
634050 Томск
E-mail: ns_belinskaya@sibmail.com

Белый Александр Сергеевич

Институт проблем переработки углеводородов СО РАН
644040 Омск
Тел.: +7 (3812) 67 3334
E-mail: belyi@ihcp.oscsbras.ru

Бердникова Полина Вениаминовна

Институт катализа им. Г.К. Борескова
СО РАН
630090 Новосибирск
Факс: +7 (383) 330 8056
E-mail: polina@catalysis.ru

Билалов Тимур Ренатович

Казанский государственный технологический университет
420015 Казань
Тел.: +7 (843) 231 4292
Факс: +7 (843) 238 5694
E-mail: bilalov_t@mail.ru

Болдушевский Роман Эдуардович

Российский государственный университет нефти и газа имени И.М. Губкина
119991 Москва
Тел.: +7 (926) 141 3383
E-mail: lamavain@yandex.ru

Борецкая Августина Вадимовна

Казанский (Приволжский) федеральный университет
420008 Казань
E-mail: ger-avg91@mail.ru

Боруцкий Павел Николаевич

ООО «НПФ «ОЛКАТ»
198099 Санкт-Петербург
Тел.: 8 (812) 325 3603
E-mail: borutskiyppn@mail.ru

Будуква Сергей Викторович

Институт катализа им. Г.К. Борескова
СО РАН
630090 Новосибирск
Факс: +7 (383) 330 8056
E-mail: zsm@catalysis.ru

Букина Зарета Муратовна

Институт нефтехимического
синтеза им. А.В. Топчиева РАН
119991 Москва
Тел.: 8 (495) 258 5306
E-mail: bukina@ips.ac.ru

Варакин Андрей Николаевич

Самарский государственный технический
университет
443100 Самара
E-mail: varan.d@mail.ru

Вишневский Константин Олегович

Институт статистических исследований и
экономики знаний НИУ ВШЭ
101000 Москва
E-mail: kvishnevsky@hse.ru

Власов Евгений Александрович

Санкт-Петербургский государственный
технологический институт
190013 Санкт-Петербург
Тел.: +7 (812) 316 5512
E-mail: ap1804@yandex.ru

Восмериков Александр Владимирович

Институт химии нефти СО РАН
634021 Томск
Тел.: +7 (3822) 491 021
E-mail: pika@ipc.tsc.ru

Гальцова Наталья Евгеньевна

НТИ ОАО «ЦНИИТЭнефтехим»
115035 Москва
Тел.: 8 (495) 600 5840
E-mail: info_np_nh@mail.ru

Герзелиев Ильяс Магомедович

Институт нефтехимического
синтеза им. А.В. Топчиева РАН
119991 Москва
Тел.: 8 (495) 955 4227
E-mail: gerzeliev@ips.ac.ru

Груданова Алена Игоревна

ОАО «Всероссийский научно-
исследовательский институт
по переработке нефти»
111116 Москва
Тел.: +7 (495) 361 4651
Факс: +7 (495) 361 2680
E-mail: ushakovaos@vniinp.ru

Губанов Михаил Александрович

Институт нефтехимического
синтеза им. А.В. Топчиева РАН
119991 Москва
Тел.: 8 (964) 562 7533
E-mail: gubanov@ips.ac.ru

Гуляева Людмила Алексеевна

ОАО «Всероссийский научно-
исследовательский институт
по переработке нефти»
111116 Москва
Тел.: +7 (495) 361 3470
Факс: +7 (495) 361 2680
E-mail: gulyaeva@vniinp.ru

Гурьевских Сергей Юрьевич

ОАО «Газпромнефть-Омский НПЗ»
644040 Омск
E-mail: konc@omsk.gazprom-neft.ru

Диденко Людмила Павловна

Институт проблем химической физики РАН
142432 Черноголовка
Тел.: +7 (49652) 21 281
Факс: +7 (49652) 25 636
E-mail: ludi@icp.ac.ru

Дик Павел Петрович

Институт катализа им. Г.К. Борескова
СО РАН
630090 Новосибирск
Тел.: +7 (383) 326 9452
Факс: +7 (383) 330 8056
E-mail: dik@catalysis.ru

Егорова Светлана Робертовна

Казанский национальный исследовательский
технологический университет
420015 Казань
E-mail: segorova@rambler.ru

Еделькина Анастасия Александровна

Национальный исследовательский
университет – Высшая школа экономики
101000 Москва
E-mail: aedelkina@gmail.com

Загоруйко Андрей Николаевич

Институт катализа им. Г.К. Борескова
СО РАН
630090 Новосибирск
Факс: +7 (383) 330 8056
E-mail: zagor@catalysis.ru

Замулина Татьяна Владимировна

Институт катализа им. Г.К. Борескова
СО РАН
630090 Новосибирск
Тел.: +7 (383) 326 9536
Факс: +7 (383) 330 8056
E-mail: zam@catalysis.ru

Зекель Леонид Абрамович
Институт нефтехимического
синтеза им. А.В. Топчиева РАН
119991 Москва
Тел.: 8 (495) 955 4146
E-mail: zekel@ips.ac.ru

Иванова Екатерина Борисовна
ОАО «Ангарский завод катализаторов и
органического синтеза»
665830 Ангарск
Тел.: +7 (3955) 577 273
E-mail: ivanovaEB@anhk.rosneft.ru

Иванчина Эмилия Дмитриевна
Национальный исследовательский
Томский политехнический университет
634050 Томск
Факс: 8 (3822) 563 443
E-mail: ied@tpu.ru

Ивашкина Елена Николаевна
Томский политехнический университет
634050 Томск
E-mail: ivashkinaen@tpu.ru

Илолов Ахмадшо Мамадшоевич
Институт нефтехимического
синтеза им. А.В. Топчиева РАН
119991 Москва
E-mail: ilolov2@gmail.com

Ильясов Ильдар
Казанский (приволжский) федеральный
университет
420008 Казань
Тел.: 8 (906) 321 9207
E-mail: ilildar@yandex.ru

Кадиев Хусаин Магомедович
Институт нефтехимического
синтеза им. А.В. Топчиева РАН
119991 Москва
Тел.: +7 903 689 82 58
E-mail: kadiev@ips.ac.ru

Казаков Максим Олегович
Институт катализа им. Г.К. Борескова
СО РАН
630090 Новосибирск
Факс: +7 (383) 330 8056
E-mail: kazakov@catalysis.ru

Капустин Владимир Михайлович
ОАО «ВНИПИнефть»
105005 Москва
Факс: +7 (495) 795 3131
E-mail: vmkapustin@mail.ru

Карасев Олег Игоревич
Национальный исследовательский
университет – Высшая школа экономики
101000 Москва
E-mail: okarasev@hse.ru

Катаев Александр Николаевич
Казанский национальный исследовательский
технологический университет
420015 Казань
E-mail: alex089@mail.ru

Киргина Мария Владимировна
Томский политехнический университет
634050 Томск
Тел.: 8 (3822) 426 156
Факс: 8 (3822) 563 443
E-mail: mkirgina@gmail.com

Климов Олег Владимирович
Институт катализа им. Г.К. Борескова
СО РАН
630090 Новосибирск
Тел.: +7 (383) 326 9671
Факс: +7 (383) 330 8056
E-mail: klm@catalysis.ru

Клубова Марина Андреевна
Национальный исследовательский
университет – Высшая школа экономики
101000 Москва
E-mail: mklubova@hse.ru

Колесниченко Наталия Васильевна
Институт нефтехимического
синтеза им. А.В. Топчиева РАН
119991 Москва
E-mail: bukina@ips.ac.ru

Константинов Григорий Игоревич
Институт нефтехимического
синтеза им. А.В. Топчиева РАН
119991 Москва
Тел.: +7 (916) 388 724
E-mail: konstantinov@ips.ac.ru

Копарчук Алексей Владимирович
ОАО Иркутский научно-исследовательский и
конструкторский институт химического и
нефтяного машиностроения
664074 Иркутск
Тел.: +7 (3952) 411 106
E-mail: otd15@himmash.irk.ru

Коробков Федор Александрович
ОАО «Волжский научно-исследовательский
институт углеводородного сырья»
420061 Казань
Тел.: 8 (843) 295 3516
E-mail: vniius.4lab@mail.ru

Красильникова Людмила Александровна
ОАО «Всероссийский научно-
исследовательский институт
по переработке нефти»
111116 Москва
Тел.: +7 (495) 787 4887, доб.13 69
Факс: +7 (495) 361 2680
E-mail: olgavniinp@mail.ru

Кузнецов Пётр Николаевич
Институт химии и химической
технологии СО РАН
660049 Красноярск
Тел.: 8 (391) 212 4797;
8 (391) 205 1926 доб. 201

Факс: +7 (3912) 238 658
E-mail: lab9team@rambler.ru

Куликов Альберт Борисович
Институт нефтехимического
синтеза им. А.В. Топчиева РАН
119991 Москва
Тел.: +7 (495) 955 4349
E-mail: akulikov@ips.ac.ru

Ламберов Александр Адольфович
Казанский национальный исследовательский
технологический университет
420015 Казань
E-mail: lamberov@list.ru

Ласкин Артём Игоревич
Казанский федеральный университет
420008 Казань
Тел.: 8 (917) 279 1262
E-mail: artemka166@mail.ru

Лебедев Сергей Николаевич
ЗАО «Антипинский
нефтеперерабатывающий завод»
625047 Тюмень
Тел.: +7 (495) 755 8352
E-mail: m.serenkova@oil-am.ru

Левин Олег Владимирович
ООО «Новокуйбышевский завод
катализаторов»
446207 Новокуйбышевск
Факс: +7 (846) 35 69 346
E-mail: SEKR-NZK@nk.rosneft.ru

Левинбук Михаил Исаакович
Российский государственный университет
нефти и газа имени И.М. Губкина
119991 Москва
E-mail: levinbuk.mi@gmail.com

Леонова Ксения Александровна
Институт катализа им. Г.К. Борескова
СО РАН
630090 Новосибирск
Факс: +7 (383) 330 8056
E-mail: lakmallow@catalysis.ru

Логунова Светлана Сергеевна
Институт катализа им. Г.К. Борескова
СО РАН
630090 Новосибирск
Тел.: +7 (383) 326 96 43
Факс: +7 (383) 330 8056
E-mail: logunova@catalysis.ru

Лысенко Сергей Васильевич
Московский государственный университет
имени М.В. Ломоносова
119899 Москва
E-mail: ls@oil.chem.msu.ru

Максимов Антон Львович
Институт нефтехимического
синтеза им. А.В. Топчиева РАН
119991 Москва
E-mail: max@ips.ac.ru

Марышев Владимир Борисович
ООО «НПФ «ОЛКАТ»
198099 Санкт-Петербург
Тел.: +7 (812) 747 2139
E-mail: Maryshev@olkat.ru

Массалимова Бакутгул
Аркалыкский государственный
педагогический институт
110300 Аркалык, Казахстан
Тел.: +7 (1430) 7 2488
E-mail: massalimova15@mail.ru

Минаев Павел Петрович
Самарский государственный технический
университет
443100 Самара
E-mail: pavelpminaev@yandex.ru

Мишин Николай Николаевич
Институт нефтехимического
синтеза им. А.В. Топчиева РАН
119991 Москва
Тел.: 8 (495) 955 4349
E-mail: nikolya-mishin@yandex.ru

Можаев Александр Владимирович
Самарский государственный технический
университет
443100 Самара
E-mail: aleks.mozhaev@gmail.com

Назаров Максим Владиславович
Казанский (Приволжский) федеральный
университет
420008 Казань
E-mail: humic-acid@mail.ru

Насуллаев Хикматулло Абдулазизович
Узбекский научно-исследовательский
химико-фармацевтический институт
100125 Ташкент
Тел.: +998 93 532 9197
Факс: +998 71 262 5925
E-mail: xnasullaev@mail.ru

Никольшин Павел Анатольевич
Самарский государственный технический
университет
443100 Самара
E-mail: p.a.nikulshin@gmail.com

Носков Александр Степанович
Институт катализа им. Г.К. Борескова
СО РАН
630090 Новосибирск
Тел.: +7 (383) 330 6878
E-mail: noskov@catalysis.ru

Овчинникова Елена Викторовна
Институт катализа им. Г.К. Борескова
СО РАН
630090 Новосибирск
Тел.: +7 (383) 326 9412
Факс: +7 (383) 330 8056
E-mail: evo@catalysis.ru

Онищенко Мария Игоревна
Институт нефтехимического
синтеза им. А.В. Топчиева РАН
119991 Москва
Тел.: +7 (495) 955 4349
E-mail: onishchenko@ips.ac.ru

Парахин Олег Афанасьевич
ОАО «НПК «СИНТЕЗ»
656049 Барнаул
Тел.: 8 (3852) 36 7449
Факс: 8 (3852) 36 7514
E-mail: parakhin@cintez.org

Пармон Валентин Николаевич
Институт катализа им. Г.К. Борескова
СО РАН
630090 Новосибирск
Тел.: +7 (383) 330 8269
E-mail: parmon@catalysis.ru

Парунин Павел Дмитриевич
Институт катализа им. Г.К. Борескова
СО РАН
630090 Новосибирск
Факс: +7 (383) 330 8056
E-mail: parunin_pasha@mail.ru

Перейма Василий Юрьевич
Институт катализа им. Г.К. Борескова
СО РАН
630090 Новосибирск
Факс: +7 (383) 330 8056
E-mail: pvu@catalysis.ru

Пимерзин Алексей Андреевич
Самарский государственный технический
университет
443100 Самара
E-mail: al.pimerzin@gmail.com

Пимерзин Андрей Алексеевич
Самарский государственный технический
университет
443100 Самара
Тел.: 8 (846) 278 4301
E-mail: pimerzin@sstu.smr.ru

Платонов Вячеслав Владимирович
Томский политехнический университет
634050 Томск
E-mail: platonovv91@gmail.com

Раскильдина Гульнара Зинуровна
Уфимский государственный нефтяной
технический университет
450062 Уфа
E-mail: graskildina444@mail.ru

Резниченко Ирина Дмитриевна
ОАО «Ангарский завод катализаторов и
органического синтеза»
665830 Ангарск
Тел.: +7 (3955) 575 326
E-mail: ReznichenkoID@anhk.rosneft.ru

Реутов Юрий Ильич
АУ ХМАО-Югры «Технопарк высоких
технологий»
628011 Ханты-Мансийск
Тел.: 8 (3467) 361 889
Факс: 8 (3467) 361 887
E-mail: tp@tp86.ru

Савченко Валерий Иванович
Институт проблем химической физики РАН
142432 Черноголовка
Тел.: +7 (49652) 22 317
Факс: +7 (49652) 25 636
E-mail: vsavch@icp.ac.ru

Сагдеев Камиль Айратович
Нижнекамский химико-технологический
институт (филиал) ГОУ ВПО КГТУ
423570 Нижнекамск
E-mail: sagdeev_aa@mail.ru

Салун Владимир Савельевич
Институт статистических исследований и
экономики знаний НИУ ВШЭ
101000 Москва
E-mail: vsalun@hse.ru

Сальников Валерий Сергеевич
ООО «Сервис-центр «ХромоСиб»
644050 Омск
Тел.: 8 (3812) 51 6098
Факс: 8 (3812) 67 2335
E-mail: mail@chromosib.ru

Сальников Виктор Александрович
Самарский государственный технический
университет
443100 Самара
Тел.: 8 (846) 242 3580
E-mail: Victor.salnikov89@gmail.com

Сафронова Татьяна Николаевна
Министерство лесного хозяйства, охраны
окружающей среды и природопользования
Самарской области
443100 Самара
E-mail: ominann@yandex.ru

Сизова Ирина Александровна

Институт нефтехимического
синтеза им. А.В. Топчиева РАН
119991 Москва
Тел.: +7 (495) 955 4352
E-mail: isizova@mail.ru

Силко Галина Юрьевна

Томский политехнический университет
634050 Томск
E-mail: silkogalina@sibmail.com

Синицин Сергей Александрович

Российский химико-технологический
университет им. Д.И. Менделеева
125047 Москва
Тел.: +7 (499) 978 8716
Факс: +7 (495) 609 2964
E-mail: sergeysinit@rambler.ru

Смирнов Владимир Константинович

ООО «Компания КАТАХИМ»
105005 Москва
E-mail: catachem@mtu-net.ru

Смоликов Михаил Дмитриевич

Институт проблем переработки
углеводородов СО РАН
644040 Омск
Тел.: 8 (3812) 673 334
Факс: 8 (3812) 646 156
E-mail: smolikov@ihcp.oscsbras.ru

Смольянова Юлия Аркадьевна

Национальный исследовательский
Томский политехнический университет
634050 Томск
Факс: 8 (3822) 563 443
E-mail: murphy_1@mail.ru

Соколовская Анна Александровна

ОАО «Ангарский завод катализаторов и
органического синтеза»
665830 Ангарск
E-mail: SokolovskayaAA@anhk.rosneft.ru

Солманов Павел Сергеевич

Самарский государственный технический
университет
443100 Самара
E-mail: spase07@yandex.ru

Соловьев Сергей Анатольевич

Казанский (Приволжский) федеральный
университет
420008 Казань
E-mail: serguei_s349@mail.ru

Степанов Станислав Геннадьевич

Российский государственный университет
нефти и газа им. И.М. Губкина
119991 Москва
Тел.: +7 (929) 595 4723
Факс: +7 (499) 135 8895
E-mail: stepanov_s_g@mail.ru

Столоногова Татьяна Игоревна

Российский государственный университет
нефти и газа имени И.М. Губкина
119991 Москва
Тел.: 8 (499) 930 9067
E-mail: t.stolonogova@yandex.ru

Томина Наталья Николаевна

Самарский государственный технический
университет
443100 Самара
Тел.: 8 (846) 242 3580
E-mail: tominann@yandex.ru

Туктин Балга Туктиевич

Институт органического катализа и
электрохимии им. Д.В. Сокольского
050010 Алматы
E-mail: tuktin_balga@mail.ru

Уваркина Дарья Дмитриевна

Институт катализа им. Г.К. Борескова
СО РАН
630090 Новосибирск
Тел.: +7 (383) 326 9452
Факс: +7 (383) 330 8056
E-mail: udd@catalysis.ru

Федорова Марина Леонидовна

ОАО «НПП Нефтехим»
350007 Краснодар
Тел.: +7 (861) 267 8043
E-mail: info@nefthim.ru

Федуцак Таисия Александровна

Институт химии нефти СО РАН
634021 Томск
Факс: +7 (3822) 49 1457
E-mail: taina@ipc.tsc.ru

Хавкин Всеволод Артурович

ОАО «ВНИИ НП»
111116 Москва
E-mail: Khavkin@vniinp.ru

Харлампиدي Харламбий Эвклидович

Казанский национальный исследовательский
технологический университет
420015 Казань
E-mail: kharlampidi@kstu.ru

Целютина Марина Ивановна

ОАО «Ангарский завод катализаторов и
органического синтеза»
665830 Ангарск
Тел.: +7 (3955) 578 128
E-mail: TselyutinaMI@anhk.rosneft.ru

Чернышева Елена Александровна

Российский государственный университет
нефти и газа им. И.М. Губкина
119991 Москва
Тел.: +7 (916) 548 3166
Факс: +7 (499) 135 8895
E-mail: elenchernysheva@mail.ru

Чистяков Андрей Валерьевич

Институт нефтехимического
синтеза им. А.В. Топчиева РАН
119991 Москва

E-mail: Chistyakov@ips.ac.ru

Чузлов Вячеслав Алексеевич

Томский политехнический университет
634050 Томск

Тел.: 8 (8962) 782 6615

Факс: 8 (3822) 563 443

E-mail: sonicsky24@gmail.com

Шабанов Павел Гаврилович

ООО «Новокуйбышевский завод
катализаторов»

446207 Новокуйбышевск

E-mail: ShabanovPG@nk.rosneft.ru

Шакун Александр Никитович

ОАО «НПП Нефтехим»

350007 Краснодар

E-mail: neftechim@yandex.ru

Шуляка Светлана Евменовна

Российский химико-технологический
университет им. Д.И. Менделеева
125047 Москва

Тел.: +7 (499) 978 8716

E-mail: Ofrolovik@rambler.ru

Яновская Светлана Сергеевна

Институт химии нефти СО РАН
634021 Томск

Тел.: 8 (3822) 492 144

Факс: 8 (3822) 491 457

E-mail: yanovskaya-s@mail.ru

Яшник Светлана Анатольевна

Институт катализа им. Г.К. Борескова
СО РАН

630090 Новосибирск

Факс: +7 (383) 330 8056

E-mail: yashnik@catalysis.ru

СОДЕРЖАНИЕ

ПЛЕНАРНЫЕ ЛЕКЦИИ	5
ПЛ-1 Пармон В.Н. СОВРЕМЕННЫЕ КАТАЛИЗАТОРЫ ДЛЯ НЕФТЕПЕРЕРАБОТКИ И НЕФТЕХИМИИ – ОБЗОР РАЗРАБОТОК ИНСТИТУТА КАТАЛИЗА СО РАН	7
ПЛ-2 Gilbert Froment MODELING AND SIMULATION OF COMPLEX HYDROCARBON CONVERSION PROCESSES	11
ПЛ-3 Афанасьев П. АКТИВНЫЕ ФАЗЫ КАТАЛИЗАТОРОВ ГИДРОПЕРЕРАБОТКИ: СОВРЕМЕННОЕ СОСТОЯНИЕ И ПЕРСПЕКТИВЫ ИССЛЕДОВАНИЙ	13
ПЛ-4 Moti Herskowitz CATALYTIC TECHNOLOGIES ARE EXPECTED TO DOMINATE PRODUCTION OF SYNTHETIC LIQUID FUELS FROM RENEWABLE AND ALTERNATIVE SOURCES	15
ПЛ-5 Gavin P. Towler RECENT INNOVATIONS IN HYDROCRACKING TECHNOLOGY	17
ПЛ-6 Хаджиев С.Н., Кадиев Х.М., Максимов А.Л. ГИДРОПРОЦЕССЫ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ НАНОРАЗМЕРНЫХ И МЕЗОРАЗМЕРНЫХ КАТАЛИТИЧЕСКИХ СИСТЕМ	19
КЛЮЧЕВЫЕ ЛЕКЦИИ	21
КЛ-1 Капустин В.М. ОСНОВНЫЕ ПРОБЛЕМЫ В РАЗВИТИИ ПРОМЫШЛЕННЫХ ГИДРОКАТАЛИТИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ НЕФТЕПЕРЕРАБОТКИ РОССИИ	23
КЛ-2 Галкин В.В., Махиянов В.А., Левинбук М.И. АНАЛИЗ ЭФФЕКТИВНОСТИ МОДЕРНИЗАЦИИ НПЗ С ПРИМЕНЕНИЕМ ГИДРОПРОЦЕССОВ	25
КЛ-3 Климов О.В. КАТАЛИЗАТОРЫ И ПРОЦЕССЫ ГИДРООЧИСТКИ И ГИДРОКРЕКИНГА ВАКУУМНОГО ГАЗОЙЛЯ	26
КЛ-4 Шакун А.Н., Федорова М.Л. КАТАЛИЗАТОРЫ И ВАРИАНТЫ КАТАЛИТИЧЕСКОЙ ПЕРЕРАБОТКИ БЕНЗИНОВОЙ ФРАКЦИИ	27
КЛ-5 Белый А.С. КАТАЛИЗАТОРЫ И ВАРИАНТЫ ПРОЦЕССА РИФОРМИНГА БЕНЗИНОВ	29

КЛ-6

Пимерзин А.А., Никульшин П.А., Томина Н.Н.

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ГЕТЕРОПОЛИСОЕДИНЕНИЙ ДЛЯ ПРИГОТОВЛЕНИЯ
КАТАЛИЗАТОРОВ ГИДРОПРОЦЕССОВ НЕФТЕПЕРЕРАБОТКИ 31

ЭКОНОМИЧЕСКИЕ ТЕНДЕНЦИИ РАЗВИТИЯ НЕФТЕПЕРЕРАБОТКИ В РОССИИ 32

УД-1

Карасев О.И., Клубова М.А., Матич Л.Ю., Чулок А.А.

РАЗВИТИЕ НОВЫХ ЭНЕРГЕТИЧЕСКИХ РЫНКОВ: ВЫЗОВЫ И ОКНА
ВОЗМОЖНОСТЕЙ 35

УД-2

Еделькина А.А., Клубова М.А., Матич Л.Ю.

СЦЕНАРИИ РАЗВИТИЯ НЕФТЕПЕРЕРАБАТЫВАЮЩЕЙ
И НЕФТЕХИМИЧЕСКОЙ ОТРАСЛИ 37

СЕКЦИЯ I.

**КАТАЛИЗАТОРЫ И ГИДРОПРОЦЕССЫ ПЕРЕРАБОТКИ
БЕНЗИНОВЫХ ФРАКЦИЙ И УГЛЕВОДОРОДНЫХ ГАЗОВ 39**

УД-1-1

Смоликов М.Д., Кирьянов Д.И., Белый А.С.

КАТАЛИЗАТОРЫ ДЛЯ ИНТЕГРИРОВАННЫХ ПРОЦЕССОВ ПОЛУЧЕНИЯ
ВЫСОКООКТАНОВЫХ КОМПОНЕНТОВ СОВРЕМЕННЫХ БЕНЗИНОВ 41

УД-1-2

Савченко В.И., Дорохов В.Г.

SLURRY-РЕАКТОРНАЯ СИСТЕМА ДЛЯ ПРОВЕДЕНИЯ НЕПРЕРЫВНЫХ
ГИДРОПРОЦЕССОВ 42

УД-1-3

Марышев В.Б., Осадченко А.И., Белоусов А.Е., Вышенцев А.Ю., Иванов С.Л.

ОПЫТ ДЛИТЕЛЬНОЙ ПРОМЫШЛЕННОЙ ЭКСПЛУАТАЦИИ
ЦЕОЛИТСОДЕРЖАЩИХ КАТАЛИЗАТОРОВ РИФОРМИНГА 44

УД-1-4

Иванчина Э.Д., Шарова Е.С.

ОПТИМИЗАЦИЯ РЕЖИМОВ РАБОТЫ КАТАЛИЗАТОРОВ РИФОРМИНГА
С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ МЕТОДА МАТЕМАТИЧЕСКОГО МОДЕЛИРОВАНИЯ 46

УД-1-5

Туктин Б.Т., Шаповалова Л.Б., Жандаров Е.К., Жеделхан М.Ж.

ГИДРО- И БЕЗВОДОРОДНОЕ ОБЛАГОРАЖИВАНИЕ ПРЯМОГОННОЙ
БЕНЗИНОВОЙ ФРАКЦИИ НА КАТАЛИЗАТОРЕ КГИ-12 48

УД-1-6

Смирнов В.К., Ирисова К.Н., Талисман Е.Л., Поняткова З.Ю.

КАТАЛИЗАТОРЫ ГИДРОПРОЦЕССОВ СЕРИИ РК 50

УД-1-7

Овчинникова Е.В., Уржунцев Г.А., Нестеренко С.С., Чумаченко В.А., Ечевский Г.В.

НИЗКОТЕМПЕРАТУРНАЯ ИЗОМЕРИЗАЦИЯ Н-БУТАНА В СРЕДЕ ВОДОРОДА
НА Pd-СОДЕРЖАЩЕМ ДИОКСИДЕ ЦИРКОНИЯ 53

УД-1-8

Загоруйко А.Н., Носков А.С.

МАТЕМАТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ КАТАЛИТИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ
НЕФТЕПЕРЕРАБОТКИ НА ОСНОВЕ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИ
СОДЕРЖАТЕЛЬНЫХ КИНЕТИЧЕСКИХ МОДЕЛЕЙ 55

УД-I-9

Леонова К.А., Климов О.В., Перейма В.Ю., Дик П.П., Будуква С.В., Уваркина Д.Д., Носков А.С.

ВЛИЯНИЕ СОДЕРЖАНИЯ КРЕМНИЯ В АЛЮМОСИЛИКАТНЫХ НОСИТЕЛЯХ НА АКТИВНОСТЬ Co-Mo КАТАЛИЗАТОРОВ ГИДРООЧИСТКИ В ГИДРОГЕНОЛИЗЕ ТИОФЕНА..... 57

УД-I-10

Боруцкий П.Н., Козлова Е.Г, Меерович Е.А., Подклетнова Н.М., Сорокин И.И.

КАТАЛИТИЧЕСКАЯ ИЗОМЕРИЗАЦИЯ УГЛЕВОДОРОДОВ C₄+..... 59

СЕКЦИЯ II.

КАТАЛИЗАТОРЫ И ГИДРОПРОЦЕССЫ ПЕРЕРАБОТКИ СРЕДНИХ ДИСТИЛЛЯТОВ

61

УД-II-1

Анисимов А.В., Рахманов Э.В., Акопян А.В.

ОКИСЛИТЕЛЬНОЕ ОБЕССЕРИВАНИЕ ДИЗЕЛЬНЫХ ФРАКЦИЙ В ДВУХФАЗНЫХ СИСТЕМАХ..... 63

УД-II-2

Яшник С.А., Стадниченко А.И., Уржунцев Г.А., Ищенко А.В., Исмагилов З.Р.

СОПОСТАВЛЕНИЕ СВОЙСТВ МАССИВНОГО СУЛЬФИДНОГО Ni-Mo И НАНЕСЕННОГО Pt-Pd/Al₂O₃ КАТАЛИЗАТОРОВ В ГЛУБОКОМ ГИДРООБЕССЕРИВАНИИ ДИЗЕЛЬНЫХ ФРАКЦИЙ..... 64

УД-II-3

Насуллаев Х.А., Юнусов М.П., Джалалова Ш.Б.

ПРОБЛЕМЫ СИНТЕЗА Ni, Mo, W – КАТАЛИЗАТОРОВ МЯГКОГО ГИДРИРОВАНИЯ ПОЛИАРОМАТИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ..... 66

УД-II-4

Левин О.В., Шабанов П.Г.

КОМПЛЕКС РЕГЕНЕРАЦИИ КАТАЛИЗАТОРОВ «ВНЕ РЕАКТОРА» В ООО «НОВОКУЙБЫШЕВСКИЙ ЗАВОД КАТАЛИЗАТОРОВ» 68

УД-II-5

Никкульшин П.А.

РАЗВИТИЕ ПРИНЦИПОВ МОЛЕКУЛЯРНОГО ДИЗАЙНА КАТАЛИЗАТОРОВ ГИДРООЧИСТКИ 70

УД-II-6

Алиев Р.Р., Елшин Н.А., Кузора И.Е.

ОРГАНИЗАЦИЯ ГИДРООБЛАГОРАЖИВАНИЯ ГАЗОЙЛЯ ВАКУУМНОГО НА УСТАНОВКЕ Л-24/6 ОАО «АНХК»..... 71

УД-II-7

Будуква С.В., Климов О.В., Дик П.П., Леонова К.А., Перейма В.Ю., Уваркина Д.Д., Носков А.С.

РЕГЕНЕРАЦИЯ СОВРЕМЕННЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ ГЛУБОКОЙ ГИДРООЧИСТКИ СРЕДНИХ ДИСТИЛЛЯТОВ 72

УД-II-8

Остроумова В.А., Баранова С.В., Максимов А.Л., Лысенко С.В.,

Широкопояс С.И., Караханов Э.А.

ГИДРОИЗОМЕРИЗАЦИЯ ВЫСШИХ N-АЛКАНОВ И ДИЗЕЛЬНЫХ ФРАКЦИЙ НА БИФУНКЦИОНАЛЬНЫХ КАТАЛИЗАТОРАХ, СОДЕРЖАЩИХ МЕЗОПОРИСТЫЕ АЛЮМОСИЛИКАТЫ 74

УД-II-9

Александров П.В., Кашкин В.Н., Бухтиярова Г.А., Носков А.С.
МАТЕМАТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССА ГЛУБОКОЙ
ГИДРООЧИСТКИ ДИЗЕЛЬНЫХ ФРАКЦИЙ 76

УД-II-10

Харлампиди Х.Э., Мирошкин Н.П., Хамидуллин Р.Ф.
ИЗМЕНЕНИЕ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ СРЕДНЕДИСТИЛЛЯТНЫХ
И ОСТАТОЧНЫХ ФРАКЦИЙ ПРИ АКТИВАЦИИ НЕФТЯНОГО СЫРЬЯ 78

УД-II-11

Назаров М.В., Ильясов И.Р., Ламберов А.А.
ВЫСОКОПОРИСТЫЙ ПРОНИЦАЕМЫЙ ЯЧЕИСТЫЙ МАТЕРИАЛ-ПЕРСПЕКТИВНЫЙ
НОСИТЕЛЬ КАТАЛИЗАТОРА СЕЛЕКТИВНОГО ГИДРИРОВАНИЯ АЦЕТИЛЕНА 80

СЕКЦИЯ III.

**КАТАЛИЗАТОРЫ И ГИДРОПРОЦЕССЫ МАСЕЛ И
ТЯЖЁЛЫХ НЕФТЯНЫХ ФРАКЦИЙ** 82

УД-III-1

Томина Н.Н., Солманов П.С., Максимов Н.М., Пимерзин А.А.
ГИДРООЧИСТКА НЕФТЯНОГО СЫРЬЯ НА $\text{NiMo}_n\text{W}_{(12-n)}/\text{Al}_2\text{O}_3$ КАТАЛИЗАТОРАХ 85

УД-III-2

Дик П.П., Климов О.В., Носков А.С.
НИКЕЛЬ-МОЛИБДЕНОВЫЕ КАТАЛИЗАТОРЫ ГИДРОКРЕКИНГА ВГО
НА ОСНОВЕ АМОРФНЫХ АЛЮМОСИЛИКАТОВ 87

СЕКЦИЯ IV.

**КАТАЛИЗАТОРЫ И ГИДРОПРОЦЕССЫ ВОЗОБНОВЛЯЕМОГО И
АЛЬТЕРНАТИВНОГО УГЛЕВОДОРОДНОГО СЫРЬЯ** 89

УД-IV-1

Дик П.П., Казаков М.О., Климов О.В., Носков А.С., Пармон В.Н.
ГИДРОГЕНИЗАЦИОННАЯ ПЕРЕРАБОТКА БИТУМИНОЗНЫХ ПЕСКОВ 91

УД-IV-2

**Чистяков А.В., Губанов М.А., Жарова П.А., Мурзин В.Ю., Николаев С.А.,
Кривенцов В.В., Цодиков М.В.**
БИМЕТАЛЛИЧЕСКИЕ КАТАЛИЗАТОРЫ ПРОЦЕССОВ ПЕРЕРАБОТКИ
ПРОДУКТОВ БИОМАССЫ 93

УД-IV-3

Кадиев Х.М., Хаджиев С.Н., Зекель Л.А., Дандаев А.У.
ГИДРОКОНВЕРСИЯ БИОМАССЫ В УГЛЕВОДОРОДНОЙ СРЕДЕ
В ПРИСУТСТВИИ УЛЬТРАДИСПЕРСНОГО MoS_2 94

УД-IV-4

**Сальников В.А., Минаев П.П., Можаяев А.В., Еремина Ю.В.,
Никульшин П.А., Пимерзин А.А.**
СОВМЕСТНАЯ ГИДРООЧИСТКА ДИЗЕЛЬНОЙ ФРАКЦИИ
И РАСТИТЕЛЬНОГО МАСЛА 97

УД-IV-5

Букина З.М., Ионин Д.А., Решетников Д.М., Колесниченко Н.В., Хаджиев С.Н.
КАТАЛИЗАТОРЫ ПЕРЕРАБОТКИ ПРИРОДНОГО (ПОПУТНОГО) ГАЗА
В ЖИДКИЕ УГЛЕВОДОРОДЫ 99

ПРЕЗЕНТАЦИОННЫЙ ДОКЛАД ООО СЕРВИС-ЦЕНТР «ХРОМОСИБ»

Сальников В.С.

КОМПЛЕКС ОБОРУДОВАНИЯ ДЛЯ ИССЛЕДОВАНИЯ КАТАЛИЗАТОРОВ И
КАТАЛИТИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ 101

СТЕНДОВАЯ СЕССИЯ 103

СД-1

Бекмухамедов Г.Э., Егорова С.Р., Катаев А.Н., Ламберов А.А.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ОБЛАСТИ ПРОТЕКАНИЯ И КИНЕТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ
КАТАЛИТИЧЕСКОГО ДЕГИДРИРОВАНИЯ ИЗОБУТАНА 105

СД-2

**Белинская Н.С., Ивашкина Е.Н., Иванчина Э.Д., Силко Г.Ю.,
Киселева С.В., Францина Е.В.**

ПОВЫШЕНИЕ ЭФФЕКТИВНОСТИ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ РЕСУРСОВ СЫРЬЯ
НА УСТАНОВКАХ РИФОРМИНГА И ГИДРОДЕПАРАФИНИЗАЦИИ
С ПРИМЕНЕНИЕМ МАТЕМАТИЧЕСКОЙ МОДЕЛИ..... 107

СД-3

**Болдушевский Р.Э., Чернышева Е.А., Гуляева Л.А., Груданова А.И.,
Столоногова Т.И., Тимошкина А.В.**

ПОЛУЧЕНИЕ НИЗКОЗАСТЫВАЮЩИХ ДИЗЕЛЬНЫХ ТОПЛИВ
С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ КАТАЛИЗАТОРА НА ОСНОВЕ
СИСТЕМЫ ЖЕЛЕЗО-ЦЕОЛИТ 109

СД-4

Борецкая А.В., Ильясов И.Р., Бикмурзин А.Ш., Шатилов В.М., Ламберов А.А.

ПРОЦЕСС СЕЛЕКТИВНОГО ГИДРИРОВАНИЯ ВИНИЛАЦЕТИЛЕНА
В ОТДУВОЧНЫХ ГАЗАХ ЭТИЛ-ВИНИЛАЦЕТИЛЕНОВОГО КОНЦЕНТРАТА..... 111

СД-5

Аль-Вадхав Х.А.

СИНТЕЗ НАНОРАЗМЕРНЫХ ПАЛЛАДИЕВЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ И ИХ
КАТАЛИТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА В СЕЛЕКТИВНОМ ГИДРИРОВАНИИ АЛКИНОВ 113

СД-6

Варакин А.Н., Сальников В.А., Вишневская Е.Е., Никульшин П.А.

ВЛИЯНИЕ ЗАУГЛЕРОЖИВАНИЯ НОСИТЕЛЯ НА АКТИВНОСТЬ КАТАЛИЗАТОРОВ
 $CoMo/C//Al_2O_3$ В ГИДРОДЕОКСИГЕНАЦИИ ОЛЕИНОВОЙ КИСЛОТЫ 115

СД-7

Вишневский К.О., Карасев О.И.

ФОРСАЙТ И ДОРОЖНЫЕ КАРТЫ В СФЕРЕ НЕФТЕПЕРЕРАБОТКИ:
МИРОВОЙ ОПЫТ 117

СД-8

Власов Е.А., Постнов А.Ю., Мальцева Н.В., Мурзин Д.Ю.

ПОВЫШЕНИЕ СЕЛЕКТИВНОСТИ КАТАЛИЗАТОРОВ КОНВЕРСИИ ГЕПТАНА 119

СД-9

Груданова А.И., Гуляева Л.А., Красильникова Л.А., Хавкин В.А.

ПОЛИФУНКЦИОНАЛЬНЫЙ КАТАЛИЗАТОР ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ ДИЗЕЛЬНЫХ
ТОПЛИВ ДЛЯ ХОЛОДНОГО И АРКТИЧЕСКОГО КЛИМАТА..... 121

СД-10

Губанов М.А., Чистяков А.В., Жарова П.А., Цодиков М.В., Моисеев И.И.

ПОЛУЧЕНИЕ ТОПЛИВНЫХ УГЛЕВОДОРОДОВ ИЗ ПРОДУКТОВ БИОМАССЫ 123

СД-11

Диденко Л.П., Савченко В.И., Семенцова Л.А.

КАТАЛИТИЧЕСКОЕ ДЕГИДРИРОВАНИЕ C₄-АЛКАНОВ В КОМБИНИРОВАННОМ РЕАКТОРЕ С МЕМБРАННЫМ МОДУЛЕМ НА ОСНОВЕ Pd/Ag ФОЛЬГИ 125

СД-12

Аль Мажида М.Х., Ищенко А.А.

НОВЫЕ КУЛОНОМЕТРИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ХИМИЧЕСКОГО СОСТАВА НЕФТЕЗАВОДСКИХ ОТХОДОВ 127

СД-13

Иванчина Э.Д., Ивашкина Е.Н., Францина Е.В., Платонов В.В., Козлов И.А., Андреев А.Б.

ОПТИМИЗАЦИЯ СОСТАВА СЫРЬЯ НА УСТАНОВКЕ ПОЛУЧЕНИЯ ОЛЕФИНОВ, ПРИГОДНЫХ ДЛЯ ПРОИЗВОДСТВА ЛИНЕЙНЫХ АЛКИЛБЕНЗОЛОВ 129

СД-14

Илолов А.М., Талышинский Р.М., Третьяков В.Ф., Хаджиев С.Н.

КОНВЕРСИЯ ЭТАНОЛА В ДИВИНИЛ – НОВЫЙ ВИТОК РАЗВИТИЯ 131

СД-15

Киргина М.В., Иванчина Э.Д., Чеканцев Н.В., Молотов К.В.

КОМПЛЕКСНЫЙ ПОДХОД К ПОВЫШЕНИЮ РЕСУРСОЭФФЕКТИВНОСТИ ПРОИЗВОДСТВА ТОВАРНЫХ БЕНЗИНОВ 133

СД-16

Константинов Г.И., Чистяков А.В., Курдюмов С.С., Передерий М.А., Цодиков М.В.

ПОЛУЧЕНИЕ ВОДОРОДСОДЕРЖАЩЕГО ГАЗА ПУТЕМ ВОЗДЕЙСТВИЯ СВЧ-ИЗЛУЧЕНИЯ НА ОРГАНИЧЕСКИЕ СУБСТРАТЫ 135

СД-17

Копарчук А.В., Аносова Л.И., Смоличева О.Г.

РАЗРАБОТКА ТЕХНИЧЕСКИХ ПРОЕКТОВ РЕАКТОРОВ ПО ОБЪЕКТУ «УСТАНОВКА ГИДРООЧИСТКИ ДИЗЕЛЬНЫХ ТОПЛИВ» НА ОАО «АНХК» 137

СД-18

Кузнецов П.Н., Кузнецова Л.И., Казбанова А.В., Твердохлебов В.П.

ИССЛЕДОВАНИЕ СОСТАВА И СТРУКТУРНЫХ СВОЙСТВ ЧАСТИЧНО ОТРАБОТАННОГО ПЛАТИНА-РЕНИЕВОГО КАТАЛИЗАТОРА НА УСТАНОВКЕ РИФОРМИНГА НА АЧИНСКОМ НПЗ 140

СД-19

Куликов А.Б., Мишин Н.Н., Максимов А.Л., Герзелиев И.М.

ПОЛУЧЕНИЕ НАФТИЛА ИЗ ЛЕГКОГО ГАЗОЙЛЯ КАТАЛИТИЧЕСКОГО КРЕКИНГА 142

СД-20

Ласкин А.И., Борецкая А.В., Ильясов И.Р., Шатилов В.М., Ламберов А.А.

КАТАЛИЗАТОР СЕЛЕКТИВНОГО ГИДРИРОВАНИЯ МЕТИЛАЦЕТИЛЕНА И ПРОПАДИЕНА В ПРОПАН-ПРОПИЛЕНОВОЙ ФРАКЦИИ НА ОСНОВЕ ВЫСОКОПОРИСТОГО ЯЧЕИСТОГО НОСИТЕЛЯ 144

СД-21

Лопатин С.А., Цырульников П.Г., Котолевич Ю.С., Загоруйко А.Н.

СТРУКТУРИРОВАННЫЙ СТЕКЛОТКАННЫЙ КАТАЛИЗАТОР ДОЖИГА ОРГАНИЧЕСКИХ ПРИМЕСЕЙ В ОТХОДЯЩИХ ГАЗАХ 145

СД-22

Микенин П.Е., Цырульников П.Г., Котолевич Ю.С., Загоруйко А.Н.

БЛОЧНЫЕ ВАНАДИЙ-ОКСИДНЫЕ КАТАЛИЗАТОРЫ СЕЛЕКТИВНОГО ОКИСЛЕНИЯ СЕРОВОДОРОДА НА ОСНОВЕ СТЕКЛОТКАННЫХ НОСИТЕЛЕЙ 147

СД-23

Минаев П.П., Куликова М.С., Никульшин П.А., Пимерзин А.А.
ВЛИЯНИЕ ПРОМЕЖУТОЧНОГО УГЛЕРОДНОГО ПОКРЫТИЯ NiW/C/Al₂O₃
КАТАЛИЗАТОРОВ НА ИХ КАТАЛИТИЧЕСКУЮ АКТИВНОСТЬ
В РЕАКЦИЯХ ГДС, ГДА И ГИД 149

СД-24

Мишин Н.Н., Куликов А.Б., Максимов А.Л.
ПОВЫШЕНИЕ АКТИВНОСТИ NiW-КАТАЛИЗАТОРА МОДИФИКАЦИЕЙ
МЕТАЛЛАМИ ПЛАТИНОВОЙ ГРУППЫ 151

СД-25

Можаев А.В., Никульшин П.А., Пимерзин А.А.
ВЗАИМОСВЯЗЬ МОРФОЛОГИИ АКТИВНОЙ ФАЗЫ И ЕЕ КАТАЛИТИЧЕСКИХ
СВОЙСТВ С ТИПОМ ИСПОЛЬЗУЕМОГО ПРОМОТОРА В Co(Ni)Mo/Al₂O₃
КАТАЛИЗАТОРАХ ГИДРООЧИСТКИ 153

СД-26

**Парунин П.Д., Лысыков А.И., Окунев А.Г., Пархомчук Е.В., Полухин А.В.,
Семейкина В.С.**
ИЗУЧЕНИЕ 3D-СТРУКТУРИРОВАННЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ В ПРОЦЕССЕ
ГИДРОПЕРЕРАБОТКИ ТЯЖЕЛОГО НЕФТЯНОГО СЫРЬЯ 155

СД-27

Перейма В.Ю., Климов О.В., Носков А.С.
СВОЙСТВА Ni-W/Al₂O₃ КАТАЛИЗАТОРОВ ГИДРООЧИСТКИ,
ПРИГОТОВЛЕННЫХ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ХЕЛАТИРУЮЩИХ АГЕНТОВ 157

СД-28

Пимерзин Ал.А., Никульшин П.А., Пимерзин А.А.
МОДИФИЦИРОВАНИЕ НОСИТЕЛЯ CoMo-КАТАЛИЗАТОРОВ
ГИДРООЧИСТКИ СУЛЬФИДОМ КОБАЛЬТА 159

СД-29

Резниченко И.Д., Иванова Е.Б., Киселева Т.П., Целютина М.И., Посохова О.М.
РАЗРАБОТКА НОВОГО КАТАЛИЗАТОРА ГИДРИРОВАНИЯ БЕНЗОЛА
В ЦИКЛОГЕКСАН 161

СД-30

Сизова И.А., Сердюков С.И., Максимов А.Л.
ОБРАТНЫЕ ЭМУЛЬСИИ КАК ПРЕКУРСОРЫ СУЛЬФИДНЫХ
КАТАЛИЗАТОРОВ ГИДРОДЕАРОМАТИЗАЦИИ 163

СД-31

Синицин С.А., Гаврилов Ю.В., Макаров А.С.
КОМПЛЕКСНАЯ ПЕРЕРАБОТКА УГЛЕВОДОРОДНОГО СЫРЬЯ
ПЕРЕМЕННОГО СОСТАВА 165

СД-32

Смольянова Ю.А., Иванчина Э.Д., Чеканцев Н.В.
МОНИТОРИНГ РАБОТЫ УСТАНОВКИ РИФОРМИНГА
ЛГ-35-8/300Б ООО «КИНЕФ» 167

СД-33

Солманов П.С., Максимов Н.М., Томина Н.Н., Пимерзин А.А.
ГИДРООЧИСТКА ВАКУУМНОГО ГАЗОЙЛЯ В СМЕСИ С БЕНЗИНОМ
ЗАМЕДЛЕННОГО КОКСОВАНИЯ 169

СД-34

Соловьев С.А., Егоров А.Г., Егорова С.Р., Ламберов А.А., Катаев А.Н., Бекмухамедов Г.Э.

ЧИСЛЕННОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ И ОПТИМИЗАЦИЯ ХИМИЧЕСКОГО РЕАКТОРА ПСЕВДООЖИЖЕННОГО СЛОЯ..... 171

СД-35

Уваркина Д.Д., Климов О.В., Пирютко Л.В., Дик П.П., Данилова И.Г.

ВЛИЯНИЕ КИСЛОТНЫХ ХАРАКТЕРИСТИК КАТАЛИЗАТОРОВ НА ВЫХОДЫ И КАЧЕСТВО ПОЛУЧАЕМЫХ НИЗКОЗАСТЫВАЮЩИХ ДИЗЕЛЬНЫХ ТОПЛИВ 173

СД-36

Целютина М.И., Резниченко И.Д., Посохова О.М., Елшин Н.А., Алиев Р.Р.

ГИДРООЧИСТКА УТЯЖЕЛЕННОГО ВАКУУМНОГО ГАЗОЙЛЯ НА КАТАЛИЗАТОРАХ ОАО «АЗКиОС»..... 175

СД-37

Чузлов В.А., Иванчина Э.Д., Чеканцев Н.В.

ПОВЫШЕНИЕ ЭФФЕКТИВНОСТИ РАБОТЫ УСТАНОВКИ КАТАЛИТИЧЕСКОЙ ИЗОМЕРИЗАЦИИ ПЕНТАН-ГЕКСАНОВОЙ ФРАКЦИИ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ КОМПЛЕКСНОЙ МАТЕМАТИЧЕСКОЙ МОДЕЛИ «HYSYS-IZOMER»..... 177

СД-38

Шуляка С.Е., Бухаркина Т.В., Синицин С.А.

ПОЛУЧЕНИЕ АРОМАТИЧЕСКИХ КИСЛОТ ИЗ ФРАКЦИЙ РИФОРМИНГА 179

СД-39

Яновская С.С., Сагаченко Т.А.

СОСТАВ АЗОТИСТЫХ СОЕДИНЕНИЙ ВАКУУМНОГО ГАЗОЙЛЯ И ПРОДУКТОВ ЕГО ГИДРООЧИСТКИ 181

ЗАОЧНОЕ УЧАСТИЕ 183

ЗАО-1

Бердникова П.В., Канажевский В.В., Чесалов Ю.А., Оленева П.В., Кочубей Д.И., Пай З.П.

МЕТАЛЛОКОМПЛЕКСНЫЕ КАТАЛИЗАТОРЫ ОКИСЛЕНИЯ ОРГАНИЧЕСКОГО СЫРЬЯ 185

ЗАО-2

Восмерилов А.В., Терентьев А.И., Барбашин Я.Е., Хлытин А.Л.

КАТАЛИЗАТОРЫ ГИДРООБЛАГОРАЖИВАНИЯ НИЗКООКТАНОВЫХ БЕНЗИНОВЫХ ФРАКЦИЙ 187

ЗАО-3

Захаров А.А., Jaddoa А.А., Билалов Т.Р., Габитов Ф.Р., Гумеров Ф.М., Яруллин Р.С.

ПРИМЕНЕНИЕ СВЕРХКРИТИЧЕСКОГО ФЛЮИДНОГО СОСТОЯНИЯ В ПРОЦЕССЕ СИНТЕЗА ПАЛЛАДИЕВОГО КАТАЛИЗАТОРА ГИДРИРОВАНИЯ ЭТАН-ЭТИЛЕНОВОЙ ФРАКЦИИ МЕТОДОМ ИМПРЕГНАЦИИ В СТАТИЧЕСКОМ РЕЖИМЕ..... 189

ЗАО-4

Коробков Ф.А., Вильданов А.Ф., Комлева Т.И.

КАТАЛИТИЧЕСКАЯ ОЧИСТКА ЛЕГКОГО УГЛЕВОДОРОДНОГО СЫРЬЯ ОТ СЕРНИСТЫХ СОЕДИНЕНИЙ НА НОВОКУЙБЫШЕВСКОМ НХК 192

ЗАО-5

Масалимова Б.К.

ПАРЦИАЛЬНОЕ ОКИСЛЕНИЕ ПРОПАН-БУТАНОВОЙ СМЕСИ НА ПОЛИОКСИДНОМ КАТАЛИЗАТОРЕ..... 193

ЗАО-6

Раскильдина Г.З., Мустафина Э.А., Казакова А.Н., Михайлова Н.Н., Григорьева Н.Г., Злотский С.С.

ГЕТЕРОГЕННО-КАТАЛИТИЧЕСКАЯ КОНДЕНСАЦИЯ ОРГАНИЧЕСКИХ КИСЛОТ С НОРБОРНЕНОМ 195

ЗАО-7

Сагдеев К.А., Галлямов Р.Ф., Галимова А.Т., Сагдеев А.А., Гумеров Ф.М., Яруллин Р.С.

РЕГЕНЕРАЦИЯ КАТАЛИЗАТОРОВ МЕТОДОМ СВЕРХКРИТИЧЕСКОЙ ФЛЮИДНОЙ ЭКСТРАКЦИИ 197

ЗАО-8

Сафронова Т.Н., Томина Н.Н., Пимерзин А.А.

ГИДРООЧИСТКА РАФИНАТА СЕЛЕКТИВНОЙ ОЧИСТКИ НА Ni₆-PW₁₂/Al₂O₃ КАТАЛИЗАТОРЕ 199

ЗАО-9

Степанов С.Г., Груданова А.И., Чернышева Е.А., Козлов И.А.

КАТАЛИТИЧЕСКИЕ СИСТЕМЫ НА ОСНОВЕ ВЫСОКОПОРИСТЫХ ЯЧЕИСТЫХ МАТЕРИАЛОВ ДЛЯ ПРОЦЕССОВ ГИДРООЧИСТКИ И ГИДРОИЗОМЕРИЗАЦИИ НЕФТЯНЫХ ФРАКЦИЙ 201

ЗАО-10

Федушак Т.А., Уймин М.А., Акимов А.С., Петренко Т.В., Восмериков А.В.

ДВУХКОМПОНЕНТНЫЕ МАССИВНЫЕ КАТАЛИТИЧЕСКИЕ СИСТЕМЫ ГИДРОГЕНОЛИЗА 203

ЗАО-11

Чернышева Е.А., Капустин В.М., Груданова А.И., Болдушевский Р.Э.

ПОЛУЧЕНИЕ ДИЗЕЛЬНЫХ ТОПЛИВ С УЛУЧШЕННЫМИ ЭКОЛОГИЧЕСКИМИ И ЭКСПЛУАТАЦИОННЫМИ ХАРАКТЕРИСТИКАМИ НА ОСНОВЕ ПРОЦЕССА ИЗОДЕПАРАФИНИЗАЦИИ 205

РЕКЛАМА 207

СПИСОК УЧАСТНИКОВ 211

СОДЕРЖАНИЕ 218

Нефтепереработка: катализаторы и гидропроцессы

Тезисы докладов научно-технологического симпозиума

Под редакцией: д.т.н. А.С. Носкова, д.т.н. А.Н. Загоруйко, к.х.н. О.В. Климова

Тезисы подвергнуты мягкой редакторской правке, ответственность за содержание тезисов остаётся за авторами

Составитель: Т.В. Замулина, С.С. Логунова
Компьютерная обработка: А.А. Спиридонов, Н.А. Цыганкова
Обложка: Н.Ф. Потеряева

Научное издание

Издатель:

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Институт катализа им. Г.К. Борескова
Сибирского отделения Российской академии наук
630099, Новосибирск, пр-т Академика Лаврентьева, 5, ИК СО РАН
<http://catalysis.ru> E-mail: bic@catalysis.ru Тел. (383) 330-82-69

Электронная версия:

Издательский отдел Института катализа СО РАН
E-mail: pub@catalysis.ru Тел. (383) 326-97-15
Объём: 20 Мб. 1 CD-R. Подписано в тираж: 12.05.2014. Тираж: 150 экз.
Системные требования: i486 ; Adobe Reader (чтение формата PDF).

ISBN 978-5-906376-04-6



НЕФТЕПЕРЕРАБОТКА: КАТАЛИЗАТОРЫ И ГИДРОПРОЦЕССЫ